



Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques

Maud Jaouen

► To cite this version:

Maud Jaouen. Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112307 . tel-01127060

HAL Id: tel-01127060

<https://theses.hal.science/tel-01127060>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE 288 - ONDES ET MATIÈRES
LABORATOIRE DE NANO-PHOTONIQUE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

par

Maud Jaouen

Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques

Soutenue le 12 novembre 2014

Composition du jury :

Directeur de thèse :	Mme Fiorini Céline	Ingénieur CEA (CEA Saclay/SPEC)
Président du jury :	Mr Dujardin Gérald	Professeur (ISMO - Paris Sud XI)
Rapporteurs :	Mr Lenfant Stéphane Mr Plain Jérôme	Chargé de Recherche HDR (IEMN - Lille 1) Professeur (LNIO - UT de Troyes)
Examineurs :	Mr Felidj Nordin Mr Lassailly Yves Mme Marguet Sylvie	Professeur (ITODYS - Paris 7) Directeur de Recherche (PMC - Polytechnique) Chargée de Recherche (CEA Saclay/SPAM)

Merci à tous...

Bien qu'il soit nécessaire de faire assez court afin de ne pas rajouter davantage de pages à ce manuscrit déjà long, je tiens à remercier toutes les personnes qui se sont impliquées dans ces travaux de thèse et bien évidemment S. Palacin de m'avoir accueillie au Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces au CEA Saclay. Ce service a présent n'existe plus puisque chimistes et physiciens se sont trouvés séparés : ma dernière année de thèse s'est donc effectuée au sein du Service de Physique de l'Etat Condensé dirigé par F. Daviaud.

Tout d'abord, commençons par les membres du jury et notamment par Messieurs Lenfant et Plain qui ont accepté d'endosser la difficile et longue tâche de rapporteur. Travail assez contraignant lorsque l'on considère notamment la longueur de ce manuscrit et peut-être aussi la pluridisciplinarité de ces recherches. Je remercie d'ailleurs vivement la grande attention que Monsieur Lenfant a accordée à ce manuscrit ce qui a dû lui prendre beaucoup de temps. L'intérêt d'avoir un jury mixte, composé de physiciens des matériaux, d'opticiens et même d'une chimiste a permis l'existence de remarques très diverses. Je vous remercie donc, Madame S. Marguet, Messieurs N. Felidj, Y. Lassailly et G. Dujardin de votre intérêt ainsi que des félicitations dont vous m'avez gratifiées.

Pour ce qui est des collaborations, je tiens tout particulièrement à remercier Philippe Lang, de l'ITODYS, qui est d'une grande gentillesse et d'une très grande réactivité... contrairement à moi. Je reconnais que le RER y a été pour quelque chose, aussi peu glorieuse que soit cette excuse... Merci beaucoup d'avoir réagi quasi-immédiatement après mes envois de mails auxquels je ne redonnais pas toujours suite très rapidement. Et pourtant, je ne vous oublie toujours pas !

En ce qui concerne des personnes un peu plus proches « géographiquement », mes pensées vont au laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Polytechnique, et plus particulièrement à l'équipe de T. Gacoin qui m'a accueillie quelques fois dans le cadre du projet ANR COME-ON.

A présent, je me consacre au site même du laboratoire et je pense plutôt à l'ex-SPCSI puisque le schisme entre chimistes/physiciens n'est effectif que depuis moins d'un an et nos bureaux restent toujours voisins... Il est assez difficile de mentionner tout le monde sans que cela ne fasse un peu catalogue puisque de nombreuses personnes, extérieures à notre groupe, ont pu interagir avec moi au cours de ces trois dernières années.

Ainsi, je pense plus spécifiquement à Brigitte Mouanda, à l'origine de mes « connaissances » en angle de contact et aux environs propices à la course à pieds (même si je ne pratique pas du tout) ou encore à R. Cornut, T. Bourgeteau et R. Brisse. Je n'oublie pas non plus Christophe Lubin, François Thoyer et Jacques Cousty dont la disponibilité m'a permis d'obtenir quelques renseignements complémentaires sur nos systèmes thiolés auto-assemblés ou encore sur la fabrication de cartes PCB.

Pour ce qui est du support technique, je ne peux absolument pas oublier ici Sylvain Fouc-

quart ! Toujours prêt à nous rendre service, même pour un petit dépannage peu glorifiant pour lui. J'aimais bien venir à l'atelier de mécanique : je savais que j'y trouverai un peu de moquerie, mais toujours avec gentillesse !

Maintenant je m'adresse au groupe même de Nano-Photonique. Tout d'abord, je remercie nos « permanents », nos encadrants quotidiens toujours à notre écoute. Nous pouvons même les rencontrer dans les labos, même si leur amour de la science est malheureusement mis régulièrement à rude épreuve devant les nombreux projets à rédiger pour trouver des financements ! Une grande qualité de ce groupe est notamment une grande honnêteté scientifique.

Je commence évidemment par Céline Fiorini, ma responsable directe de ces trois dernières années. Une personne souriante et dynamique, toujours très encourageante, et qui a passé tant de soirées à relire ce manuscrit malgré deux autres thésards ! Je la remercie vivement de son soutien et de sa compréhension pendant mes problèmes de santé mais aussi à la fin de cette thèse. Les corrections du manuscrit durant une journée complète ! Elle m'a également appris à toujours faire "les contre-manipes" supplémentaires et de rigueur pour bien être sûre des résultats obtenus, et savoir faire la différence entre artefacts et vérité.

Je poursuis par Fabrice Charra qui a été mon responsable de stage de master et qui m'a souvent épaulé devant l'électronique parfois capricieuse du STM. Malgré de nombreuses activités administratives à son grand dam, il reste toujours disponible pour nous rendre service et discuter de problèmes scientifiques. C'est un homme d'une grande humanité, qui reste également d'une grande humilité malgré des capacités scientifiques indéniables et diverses. Amandine Bocheux, ancienne thésarde, parlait même d'une « crème d'homme » ! Je ne parle même pas des problèmes électroniques qui disparaissaient à chacune de ses venues (Patrick et moi en sommes toujours aussi admiratifs :)) Grâce à lui, le groupe de NanoPhotonique (peut-être un jour le LEPO complet) possède une force indéniable qui est sa cohésion où chaque permanent possède une place équivalente malgré des recherches et des profils un peu différents.

Je termine par le troisième permanent de notre petit groupe : Ludovic Douillard, discret breton de Loire-Atlantique ! Très didactique et d'une grande culture générale, je n'ai pu apprécier que rarement sa grande pédagogie et ses explications enrichissantes car je n'interagissais pas directement avec lui. Néanmoins, j'apprécie beaucoup ta manière d'être aussi réfléchi et posé (bien opposée à mon caractère), et je te souhaite de nouvelles (et proches) aventures avec un nouveau PEEM/LEEM !

Au cours de ces trois années, j'ai bien évidemment croisé plus ou moins longtemps différents non-permanents : les deux Amandine, bien différentes, qui n'avaient pas la même méthode d'appréhension du STM et qui m'ont toutes deux permis de comprendre un peu mieux la "bête" lors de mon stage. Antoine Colas dont j'ai utilisé certaines molécules, Alice Six, Yara El Harfouch, Chawki Awada, Traian Popescu avec qui j'appréciais les cafés de l'après-midi et les discussions sur la Roumanie. Mais aussi Tessnim Sghaier qui est encore plus bavarde que moi, avec qui une « petite » discussion culturelle pouvait se transformer en quasiment un après-midi (mais cela me changeait les idées pendant ma période de préparation de soutenance) ou encore Etienne Palteau qui a partagé mon bureau pendant un an et qui apportait un vent nouveau par son dynamisme. Bien qu'arrivé dernièrement, j'adresse un petit coucou à Sylvain pour qui je ne me fais aucun souci, son originalité devrait lui servir pour mener à bien ces prochaines années sous l'encadrement de Fabrice.

A présent, je finis par les plus proches, les compagnons « ludiques » du sous-sol. Tout d'abord, Farid Kamèche que j'ai un peu houspillé au début pour lui faire comprendre que les fils d'une tête STM, si on ne la prenait pas avec précaution, se dessoudaient ! Qui fait à présent très attention par peur de devoir utiliser le grand méchant loup fer à souder :) . Ensuite, je pense à Céline Molinaro, deuxième du « prénom » dans le groupe qui effectue sa deuxième année. Fière escrimeuse et toujours très critique, tu veux avancer plus vite que ton ombre ! Ne t'inquiètes

pas, tout arrivera à point nommé... Enfin, Patrick Hsia qui est arrivé en stage quelques mois après le début de ma thèse, personne d'une si grande gentillesse ! Toujours prêt à rendre service, à écouter les autres et dont les points assez caractéristiques sont sa « rapidité du texto » et sa création de PowerPoint aux belles animations pédagogiques... D'ailleurs, pour ta rédaction, as-tu enfin choisi : Word ou LaTeX!! ? N'oublie pas, je suis toujours disponible pour te donner des conseils sur MikTeX et autres barbaries « LateXiennes » ... :)

Merci donc pour la découverte de certains jeux sur téléphone mais surtout pour vos oreilles attentives de cette dernière période, plus difficile que je ne l'avais pensée au départ. A rester toute seule pendant plusieurs mois, j'étais contente quand je revenais au labo avoir de vos nouvelles pour me changer les idées !

Bon courage à vous, (c'est pour bientôt maintenant Patrick et Farid !) et ayez confiance ; tout se passera très bien :)

En ce qui concerne les non-scientifiques, j'ai une pensée pour Magalie Charra, d'un grand dynamisme, qui a gentiment accepté de participer à ma soutenance de thèse et Martine Basset, secrétaire de l'EDOM, qui m'a permis de finir cette thèse sans problèmes financiers.

Pour conclure, bien évidemment, je remercie mes parents qui se sont occupés de tous les préparatifs pour le pot de soutenance !

Table des matières

Merci à tous...	2
Abréviations utilisées	9
Introduction	11
I Concepts généraux et positionnement du sujet	15
1 Les états excités en surface	16
1.1 L'adsorbat en tant qu'émetteur unique	16
1.1.1 Propriétés de luminescence	16
1.1.2 Modélisation de l'émetteur	19
1.2 Luminescence en surface : expériences et paramètres clés	24
1.2.1 Echelle optique de la longueur d'onde : photo-luminescence	24
1.2.2 Echelle nanométrique : électro-luminescence induite sous pointe STM . .	31
1.3 Conclusion	37
2 Monocouches organiques auto-assemblées (SAMs)	39
2.1 Monocouches auto-assemblées d'alcane thioles	40
2.1.1 Formation de la SAM	41
2.1.2 Structures des réseaux moléculaires	43
2.1.3 Interface Soufre-Or	49
2.1.4 Influence du groupement terminal	51
2.1.5 Thiols aromatiques	52
2.2 Monocouches auto-assemblées bi-fonctionnelles	55
2.2.1 SAMs mixtes	55
2.2.2 Dérivés disulfures	59
2.2.3 Mélange de dérivés thiolés aromatiques et aliphatiques	61
2.3 Conclusion	63
II Méthodes expérimentales	64
3 La microscopie à effet tunnel, sonde du nanomètre	65
3.1 Principe physique de la jonction tunnel	66
3.1.1 Barrière de potentiel unidimensionnelle	67
3.1.2 Modèle de Simmons : barrière asymétrique 1D	68
3.1.3 Modèle de Tersoff et Hamann	69
3.2 Mise en pratique expérimentale	70

3.2.1	Le montage	70
3.2.2	Les environnements d'acquisition	71
3.2.3	Préparation des électrodes	72
3.3	La luminescence induite par la pointe STM	74
3.3.1	Conditions et montage	74
3.3.2	Exemple d'application : électro-luminescence d'alcane thioles	74
4	Caractérisations optiques	78
4.1	La microscopie optique	79
4.1.1	Définition, développement et limite de résolution	79
4.1.2	Microscopie de fluorescence et confocale	81
4.1.3	L'excitation bi-photonique	83
4.2	Le montage expérimental	85
4.2.1	Mise en forme du faisceau	86
4.2.2	Plateforme d'excitation	87
4.2.3	Les acquisitions possibles	87
4.2.4	Volume d'excitation et objectifs	88
4.3	Résonance Plasmon de Surface	90
4.3.1	Le principe	90
4.3.2	Les méthodes	91
5	Les propriétés de mouillage	92
5.1	Définition	92
5.1.1	Le principe	94
5.1.2	Modèles	95
5.2	Les différentes méthodes	96
5.2.1	Goniométrie : mesure dynamique	97
5.2.2	Goniométrie : mesure statique	98
5.3	Exemple d'application : SAM mixte d'alcane thioles	99
III	Photo-isomérisation d'azobenzènes chimisorbés	101
6	Dérivés d'azobenzène : généralités et rappels de quelques études en SAMs	102
6.1	Généralités	103
6.1.1	Azobenzène et photochromisme	103
6.1.2	Photo-isomérisation et mécanisme de réaction	104
6.1.3	Influence de la substitution	105
6.1.4	Intérêts applicatifs	106
6.2	Photo-isomérisation de SAMs pures d'azobenzènes	109
6.2.1	Physisorption sur HOPG	110
6.2.2	Physisorption sur surfaces métalliques - étude UHV	112
6.2.3	Chimisorption sur Or et Génération stérique	113
6.3	Contrôle de l'espacement inter-moléculaire	119
6.3.1	Modification de l'ancrage de l'entité azoïque	119
6.3.2	Dérivés disulfures	120
6.3.3	Les SAMs mixtes	123
6.3.4	Structuration de la surface	125
6.4	Conclusion et Problématique	129
7	SAMs d'azobenzènes chimisorbés sur surface d'or	132
7.1	Préparation	133

7.1.1	Dérivés azoïques étudiés	133
7.1.2	Substrats utilisés pour la réalisation des SAMs	138
7.1.3	Préparation des monocouches	140
7.2	SAMs d'AzBt	141
7.2.1	Etude structurale	142
7.2.2	SAMs mixtes et illumination	144
7.2.3	Conclusion	145
7.3	SAMs d'azoc3	146
7.3.1	Etude structurale et sous illumination de SAMs pures	146
7.3.2	Augmentation de l'espacement inter-moléculaire	150
7.3.3	Modification de la nature du substrat	154
7.3.4	Conclusion	155
7.4	Augmentation de la distance à la surface	156
7.4.1	Azoc12	156
7.4.2	Azoc6	159
7.5	Conclusion	163
8	Echelle optique : Découplage à la surface ?	165
8.1	Etude préliminaire en solution	166
8.1.1	Calcul du signal émis par molécule	167
8.2	SAMs sur Au<111> sur mica	167
8.2.1	Conditions de préparation	167
8.2.2	Nombre de molécules excitées	168
8.2.3	SAMs pures et SAMs mixtes	169
8.2.4	Conclusion	170
8.3	En couplage à des nano-particules	171
8.3.1	Conditions de préparation des échantillons	171
8.3.2	Nano-bâtonnets	172
8.3.3	Nano-sphères	173
8.4	Conclusion	175
IV	Propriétés de SAMs physisorbées sur substrats graphitiques	176
9	Systèmes physisorbés sur graphite et graphène	177
9.1	Auto-assemblage sur graphite	179
9.1.1	Le substrat de graphite	180
9.1.2	Alcanes linéaires sur HOPG	180
9.1.3	Paramètres influants	183
9.2	Auto-assemblage sur graphène	184
9.2.1	Le substrat de graphène	184
9.2.2	Les techniques d'obtention du graphène	185
9.2.3	Auto-assemblages moléculaires en STM	187
9.3	Auto-assemblage du « clip » moléculaire sur graphène	189
9.3.1	Interface liquide/solide	189
9.3.2	A l'air	191
9.4	Conclusion	191
10	Azobenzène sur HOPG et Graphène : auto-assemblage	193
10.1	La « plateforme »	193
10.2	Travaux précédents sur la plateforme Azo	195
10.3	Etude structurale	195

10.3.1 SAMs pures	195
10.3.2 SAMs mixtes	196
10.3.3 Sur Graphène	197
10.4 Conclusion	198
11 La plateforme sur HOPG et Graphène : propriétés optiques	199
11.1 Dérivés étudiés et comportement en solution	200
11.1.1 Influence du pilier de cyclophane	200
11.1.2 Emission en solution des plateformes 1 et 2	202
11.1.3 Influence de la longueur d'onde d'excitation	205
11.2 Etude en surface sur HOPG	205
11.2.1 Procédure	205
11.2.2 En surface	206
11.2.3 Conclusion	208
11.3 En surface avec du graphène CVD sur cuivre	208
11.3.1 Etude du substrat « nu » de graphène CVD/Cu	208
11.3.2 Analyse du signal en surface	208
11.4 Conclusion	210
Conclusion générale	212
Bibliographie	219
V Annexe	245
A Technique de l'Infra-rouge	246
A.1 Généralités de la spectroscopie Infra-Rouge	246
A.1.1 Gamme de fréquences utilisées	246
A.1.2 Les modes de vibrations possibles	247
A.2 Spectroscopie IR polarisée : PM-IRRAS	250
A.2.1 Principes du FT-IRRAS et du PM-IRRAS	250
A.2.2 Montage PM-IRRAS et analyse des données	252
A.3 Réflexion Totale Atténuée	253

Abréviations utilisées

AFM : Atomic Force Microscopy

Ag : Argent

Au : Or

CCD : Charge-Coupled Device

CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor

Co : Cobalt

CTAB : Cetyl TrimethylAmmonium Bromide

Cu : Cuivre

CVD : Chemical Vapor Deposition

FIB : Focused Ion Beam

FTIR : Fourier Transform Infra-Red

GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction

G.M. : Goepfert-Mayer

HOPG : Highly Oriented Pyrolytic Graphite

HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

IR : Infra-Red

Ir : Iridium

ITO : Indium-Tin-Oxyde

LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance

NEXAFS : Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure

Ni : Nickel

NP : Nano-Particule

OLED : Organic Light-Emitting Diode

Pd : Palladium

PET : PolyEthylene Terephthalate

PM-IRRAS : Polarization Modulation Infra-Red Razing Absorption Spectroscopy

PMMA : PolyMethyl MethAcrylate

PPV : Poly(p-Phenylene Vinylene)

Pt : Platine

PVC : PolyChlorure de Vinyle

Re : Rhénium

Rh : Rhodium

Ru : Ruthénium

SAMs : Self-Assembled Monolayers

SERS : Surface Enhancement Raman Spectroscopy

SiC : Silicon Carbide

SPCE : Surface Plasmon Coupled Emission

SPR : Surface Plasmon Resonance

STM : Scanning Tunneling Microscopy

TSB : Tri-Stilbene

UHV : Ultra-High Vacuum ou Ultra-Haut Vide

UV : Ultra-Violet

XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry

Introduction

Ces travaux s'inscrivent dans le domaine des nanosciences et plus particulièrement de la nanophotonique. Cette science, dont un des buts est de comprendre et d'utiliser l'interaction entre un champ électromagnétique et la matière à l'échelle moléculaire ou nanométrique, peut être définie par une citation de L. Novotny : « Nano-optics is the study of optical phenomena and techniques on the nanometer scale, that is, near or beyond the diffraction limit of light. It is an emerging field of study, motivated by the rapid advance of nanoscience and nanotechnology which require adequate tools and strategies for fabrication, manipulation and characterization at this scale ».

Les champs d'application de l'interaction lumière-matière aux échelles nanométriques, ou sub-longueur d'onde, sont assez vastes et sont au centre des problématiques suivantes :

- Le confinement de la lumière à l'échelle de la longueur d'onde dans les cristaux photoniques, et l'utilisation de méta-matériaux pour la transmission d'informations en télécommunication et pour l'optimisation des propriétés de cellules photovoltaïques.
- La luminescence de différents types de matériaux nano-structurés pour une intégration dans des composants opto-électroniques.
- Les exaltations de champs plasmoniques pour des matériaux nano-structurés ou de type nano-particules métalliques pour la fabrication de guide d'ondes ou de nano-antenne optique ; pour répondre, par exemple, aux demandes de développement de nouvelles sources d'énergie.
- Ces exaltations de champ sont accompagnées d'une augmentation de chaleur au niveau de certains systèmes nano-particulaires et sont à l'origine d'une discipline connexe appelée thermo-plasmonique. L'élévation de température présente au voisinage de ces structures est envisagée pour le traitement par destruction de cellules cancéreuses.
- Les exaltations locales de champ et la présence de forts gradients d'intensité permettent d'envisager le piégeage optique de nano-objets.
- En couplant des structures plasmoniques amplificatrices de champ à des chromophores organiques, il est envisageable de développer des nano-lasers. Il est également possible d'améliorer la détection de faibles signaux moléculaires pour créer des capteurs de reconnaissance biologiques par exemple, ou aboutir à de nouvelles techniques d'imagerie à haute résolution (par exemple les techniques de Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy).
- De tels systèmes appelés « systèmes plasmoniques moléculaires actifs » dont l'organisation peut être contrôlée à l'échelle nanométrique via des propriétés d'auto-assemblage peuvent être spécifiquement conçus en vue de nouvelles fonctionnalités optiques. Une sonde locale telle que la pointe d'un microscope à effet tunnel, permet d'accéder à la résolution moléculaire, mais aussi d'induire une excitation électronique fortement localisée en bout de pointe. Cette caractéristique implique la possibilité de sonder les propriétés d'électro-luminescence de molécules uniques, pouvant alors être envisagées comme nano-sources de lumière.

On comprend que le but recherché est de contrôler la propagation de la lumière par la connaissance de son interaction avec la matière. Les matériaux utilisés et l'environnement dans

lequel ils sont placés, vont donc avoir une incidence primordiale puisque la propagation de la lumière est liée à l'indice optique local et par extension à la constante diélectrique locale du milieu. Un des intérêts de travailler avec l'échelle sub-longueur d'onde malgré une accessibilité réduite vient du fait que les propriétés physiques de la matière sont hautement modifiées à ces échelles. Les effets dit ainsi de confinement vont entraîner la discrétisation des niveaux d'énergie par rapport au matériau massif. Ainsi, par exemple, la modification de l'absorption de nano-particules colloïdales modifie la couleur sous laquelle elles apparaissent. Ces particularités sont dépendantes du matériau qui les constitue, de leur taille, de leur forme et de leur environnement.

Les phénomènes de surface deviennent également prépondérants puisque le rapport surface sur volume augmente avec la diminution de la taille globale. Par exemple, aux interfaces métal/diélectrique, des oscillations collectives d'électrons libres peuvent se manifester sous l'interaction résonante avec un champ électromagnétique incident. Il en résulte ce qu'on appelle des plasmons de surface, ondes confinées en surface puisque de nature évanescente. Pour illustration, il est possible d'utiliser l'analogie optique de ce phénomène qu'est la réflexion totale. Pour des angles supérieurs à l'angle de réflexion totale, une partie de l'énergie lumineuse reste confinée à l'interface verre/air sous la forme d'une onde évanescente. Ainsi des matériaux nano-structurés à l'échelle de la dizaine à la centaine de nanomètres sont connus pour modifier la distribution spatiale du champ électromagnétique incident.

La structuration de la matière à l'échelle nanométrique est rendue possible par l'utilisation de ce qu'on appelle des systèmes s'auto-organisant en surface. Pour être tout à fait correcte avec la terminologie, une distinction entre auto-organisation et auto-assemblage devrait être faite. Mais généralement les deux termes sont employés pour désigner la formation spontanée de structures moléculaires en surface à plus ou moins grande portée¹. Ainsi, nous pourrions utiliser indifféremment ces deux termes tout au long de ce manuscrit. L'auto-assemblage est défini par Whitesides comme un processus qui implique l'assemblage de composants déjà existants, qui est réversible et qui peut être contrôlé par un design approprié de ces composants². Les cellules vivantes, l'ADN ou encore les membranes lipidiques sont des exemples naturels d'assemblages moléculaires ordonnés. Ces composants interagissent entre eux via des liaisons faibles telles que les liaisons de Van der Waals, les liaisons hydrogène ou encore les liaisons $\pi - \pi$ entre composés aromatiques. Il est possible de jouer sur les portées relatives de ces différents types d'interaction pour que ces composants puissent en quelque sorte se reconnaître et former un ensemble, à l'image du terme souvent employé de « briques moléculaires ». Les interactions entre ces composants et avec l'environnement impliquent une évolution vers un état d'équilibre qui permettra d'obtenir la formation de structures caractéristiques.

Ainsi, des réseaux moléculaires caractéristiques et très bien résolus par la microscopie à effet tunnel, technique de champ proche, peuvent être obtenus avec l'utilisation de molécules thiolées sur des substrats métalliques par exemple. Pour caractériser les propriétés des systèmes auto-assemblés, le type de structures formées ou la nature des interactions mises en jeu, différentes techniques peuvent être indifféremment utilisées bien qu'elles ne sondent pas les mêmes échelles. Seules les techniques de champ proche de la microscopie à effet tunnel et de la microscopie à force atomique obtiennent des informations locales. La plupart des autres techniques de caractérisation réalisent des mesures d'ensemble moyennées sur des régions organisées et désorganisées (joints de grains, défauts de surface...)

Au cours de ma thèse, je me suis intéressée à la caractérisation des propriétés optiques de systèmes moléculaires organisés. L'un des objectifs visait à comprendre l'influence de différents paramètres extérieurs sur ces propriétés optiques et notamment l'environnement immé-

1. J.-M. LEHN. In : *Auto-processus, systèmes supramoléculaires programmés*. chap. 9. 1995.

2. G.M. WHITESIDES et al. *Science*, **295**, 2418–2421, 2002.

diat d'une molécule (interactions avec la surface, avec les molécules voisines). Dans un système auto-assemblé en surface, la molécule d'intérêt est plus ou moins fortement couplée au substrat. Nous ne sommes alors plus en face d'un système moléculaire isolé possédant ses propres niveaux d'énergie, mais en face d'un système que l'on pourrait qualifier de « moléculaire étendu » puisque les états électroniques du métal vont venir s'hybrider avec ceux de la molécule. Ses propriétés intrinsèques sont alors modifiées par l'existence de nouvelles voies de relaxation pouvant induire l'inhibition des propriétés d'émission par exemple. Ainsi, la problématique suivante a été centrale tout au long de ces dernières années : de quelle manière pouvons-nous limiter ou tirer parti de ces états hybrides pour conserver les propriétés optiques des molécules une fois celles-ci mises en contact avec une surface métallique ?

Dans ce contexte, j'ai plus particulièrement essayé de comprendre la manière dont une surface métallique influence la relaxation du premier état excité pour des entités photochromes telles que les azobenzènes. Les interactions moléculaires au sein d'un système auto-assemblé jouent aussi un rôle crucial dans ce processus photo-induit que j'ai donc essayé de mettre en évidence. Dans un second temps, nous avons cherché à confirmer nos hypothèses en considérant une entité fluorescente. Dans les deux cas, les entités photo-actives sont des éléments constitutifs d'un réseau moléculaire a priori bien caractérisé. Pour obtenir des informations à l'échelle moléculaire, il est nécessaire de recourir à des outils de très bonne résolution latérale comme la microscopie à effet tunnel par exemple. Pour réaliser des mesures de l'état excité fluorescent en surface, des détections de haute résolution temporelle et spectrale sont alors nécessaires lors des expériences d'optique.

La première partie de cet ouvrage est appelée « concepts » fondamentaux car elle présente les différents éléments permettant de définir le cadre dans lequel s'inscrivent ces études. Elle est donc découpée en deux chapitres : le premier est consacré à la présentation générale d'un état excité moléculaire et ses voies de relaxation possibles lors de sa mise à proximité d'une surface métallique. Le second définit le concept d'auto-assemblage, ou SAM (Self-Assembled Monolayer), pour des systèmes présentant des affinités fortes avec le substrat (systèmes chimisorbés). Nous étudierons plus particulièrement les particularités notamment structurales de dérivés thiolés assemblés sur or. En effet, le dérivé azobenzène étudié majoritairement dans cet ouvrage est greffé à une chaîne thiolée et a été étudié sur ce type de surface.

La seconde partie concerne la présentation des moyens expérimentaux utilisés au cours de ces travaux. Nous nous intéressons à la caractérisation de propriétés à l'échelle moléculaire, c'est donc tout naturellement que le microscope à effet tunnel a été majoritairement utilisé. Avec cet outil nous pouvons obtenir des renseignements sur la topographie électronique de la surface étudiée avec une résolution nanométrique, mais également dans certains cas étudier les propriétés optiques de la jonction tunnel considérée en ayant recours à l'émission de photons induite par la pointe. Tout au long de ce travail, nous avons cherché à confronter les études réalisées à l'échelle nanométrique à celles réalisées à des échelles plus importantes : échelle micrométrique via excitation laser ou par spectroscopie infrarouge orientée (PM-IRRAS), et aussi échelle quasi-millimétrique avec des mesures quantitatives de mouillage. Toutes ces techniques et leurs spécificités seront donc décrites.

La troisième partie est consacrée aux entités azobenzènes formant des monocouches auto-assemblées sur surfaces métalliques. Le premier chapitre est une étude non exhaustive de la littérature à propos des propriétés de photo-isomérisation de ce type de systèmes. Cet état de l'art, qui fait apparaître quelques contradictions apparentes nous a poussé à mieux comprendre l'importance des différentes méthodes de caractérisation utilisées sur les systèmes auto-assemblés, notamment sur or. Le chapitre qui suit est dédié aux résultats expérimentaux obtenus sur ces réseaux d'entités azoïques auto-assemblées sur or. Lors de la réaction photo-induite, la détection de l'état excité est rendu possible par l'existence de modifications physiques au sein de la

molécule. Nous avons ainsi cherché à comprendre et à déterminer les paramètres influençant l'efficacité de ce phénomène. Des études multi-échelles y sont confrontées : nanométrique, avec la microscopie de champ proche STM et millimétriques avec les caractérisations de mouillage par une goutte d'eau. Nous y verrons entre autre l'influence de la rugosité du substrat sur les caractérisations et les observations qui en découlent. Le troisième chapitre de cette partie, peut être considéré comme la suite des études réalisées sur les azobenzènes. Ici, nous travaillons sur des entités possédant à priori une organisation similaire, mais présentant des propriétés optiques différentes puisqu'il s'agit de fluorophores. A cause des forts champs créés dans une jonction tunnel, il est extrêmement complexe de caractériser les propriétés d'électroluminescence sub-longueur d'onde de molécules thiolées. Nous avons donc analysé les propriétés de photoluminescence de ces monocouches sur différents types de surfaces (monocristallines et de type nano-particules). Bien que ces caractérisations ne permettent pas d'aboutir à une résolution moléculaire, il est plus aisé de comprendre l'influence de la surface sur la relaxation de l'état excité, puisque le résultat est directement mesurable en comparant le rendement de fluorescence en solution par rapport à celui des molécules sondées en surface.

Enfin, la dernière partie est également dédiée à l'étude conjointe du mouvement de photo-isomérisation et à la détection de fluorescence pour des systèmes possédant des propriétés d'auto-assemblage, mais adaptés cette fois-ci à un substrat pseudo-métallique, du graphite orienté fraîchement clivé. Les systèmes physisorbés que nous avons utilisés permettent de contourner certains problèmes liés à l'utilisation de systèmes thiolés, mais le graphite est un substrat trop absorbant qui rend toute caractérisation optique très difficile. Pour contourner cette difficulté, nous nous sommes intéressés à d'autres substrats comme des feuillets de graphène formés par Chemical Vapor Deposition (CVD) sur des surfaces polycristallines de cuivre. En effet, ce type de graphène peut être transféré vers des substrats optiques et transparents, comme la silice par exemple. Nous avons démontré la possibilité de réaliser des auto-assemblages moléculaires sur ces feuillets de graphène, similaires à ceux obtenus sur HOPG. Ceci permet d'envisager des perspectives intéressantes dans la réalisation de surfaces optiques.

I. Concepts généraux et positionnement du sujet

1. Les états excités en surface

CONTENU

1.1 L'adsorbat en tant qu'émetteur unique	16
1.1.1 Propriétés de luminescence	16
1.1.2 Modélisation de l'émetteur	19
1.2 Luminescence en surface : expériences et paramètres clés	24
1.2.1 Echelle optique de la longueur d'onde : photo-luminescence	24
1.2.2 Echelle nanométrique : électro-luminescence induite sous pointe STM .	31
1.3 Conclusion	37

Dans cette partie, nous considérons l'influence de l'environnement sur le processus de relaxation spontanée de l'électron excité. Nous rappellerons dans un premier temps quelques généralités sur les processus de luminescence pour un émetteur unique de type molécule, et sa représentation théorique. Ensuite, nous étudierons quelques expériences pionnières de photo-luminescence et d'électro-luminescence en jonction tunnel, dont les résultats illustrent les prévisions théoriques précédemment discutées.

1.1. L'adsorbat en tant qu'émetteur unique

1.1.1 Propriétés de luminescence

Energie incidente et niveaux d'énergie accessibles

Le terme luminescence représente la propriété de la matière de relaxer par voie radiative après une absorption d'énergie suite à une excitation quelconque. Il s'agit d'un cas particulier de l'interaction champ électromagnétique/matière, où le champ exciteur peut être soit un flux de photons dans le cas de la photo-luminescence, soit un flux d'électrons dans le cas de l'électro-luminescence. Il est assez habituel de considérer le cas d'un absorbeur unique dont les niveaux d'énergie sont quantifiés et de considérer le flux incident comme un champ électromagnétique qui perturbe le système pris à un instant t , en le faisant changer de niveau d'énergie à $t + dt$.

Selon l'énergie, ou la longueur d'onde, apportée par le champ incident perturbateur, seuls certains niveaux d'énergie seront accessibles. Dans le cas d'une excitation optique appartenant

au domaine du visible, la longueur d'onde est comprise entre 400 et 800 nm. Ceci correspond à une énergie portée par les photons comprise entre 1.8 eV et 3.1 eV selon l'équivalence :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

avec :

$$\begin{cases} E & : \text{l'énergie du photon incident en eV} \\ h & : \text{la constante de Planck, } h = 4,13 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s} \\ c & : \text{la vitesse de la lumière, } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \\ \lambda & : \text{la longueur d'onde du photon en m} \\ \nu & : \text{la fréquence du photon en s}^{-1} \end{cases}$$

Alors :

$$E \text{ (eV)} \approx \frac{1240 \text{ (eV.nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (1.2)$$

De la même façon, nous pouvons considérer l'énergie apportée au système sous une excitation électronique réalisée en microscopie à effet tunnel. Dans les conditions habituelles d'expériences d'électro-luminescence sous pointe STM, la tension appliquée est d'environ 2 V ce qui implique une énergie de 2 eV d'où une longueur d'onde optique associée d'environ 600 nm. Ainsi avec les deux types d'excitations considérées ici, nous avons accès aux transitions électroniques des éléments (voir figure 1.1).

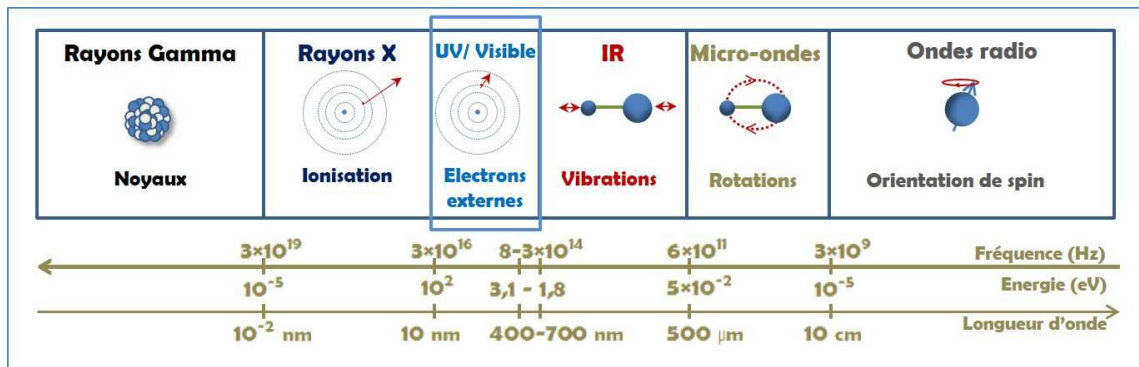


Figure 1.1 — Les illuminations appartenant au domaine visible ($400 < \lambda < 800$ nm ou $1,8 < E < 3,1$ eV) correspondent aux transitions électroniques.

Définition de la luminescence

La luminescence est un processus de désexcitation radiative spontanée (émission d'un photon) ayant lieu entre deux niveaux d'énergie distincts : l'état excité après absorption du rayonnement par l'atome ou la molécule, et l'état final qui correspond au retour de l'émetteur à son état fondamental (voir figure 1.2). La luminescence regroupe deux phénomènes :

- la fluorescence correspond à une transition entre deux états de parité de spin identiques : S_0 et S_1 qui représentent respectivement les notations spectroscopiques des niveaux fondamentaux et excité de l'émetteur. Une molécule possédant ce type de propriété est appelée généralement fluorophore. Cette transition ($S_0 \rightarrow S_1$) étant permise, l'électron transite quasi-instantanément à son état fondamental après excitation (durée de vie de l'ordre de la ns).
- la phosphorescence correspond à une transition a priori interdite par les règles de transition électronique car une conversion de spin entre un état triplet (niveau excité) et un état singulet

(niveau fondamental S_0) est requise. Par conséquent, ce dernier phénomène est peu probable, ce qui implique que l'électron reste « longtemps » dans l'état excité. La durée de vie de ce type de phénomène étant de la ms.

Il est assez usuel de représenter cette interaction champ matière par un système à plusieurs niveaux d'énergie (le niveau fondamental, un ou plusieurs niveaux excités et un ou plusieurs niveaux interdits) selon le diagramme établi de Perrin-Jablonski³.

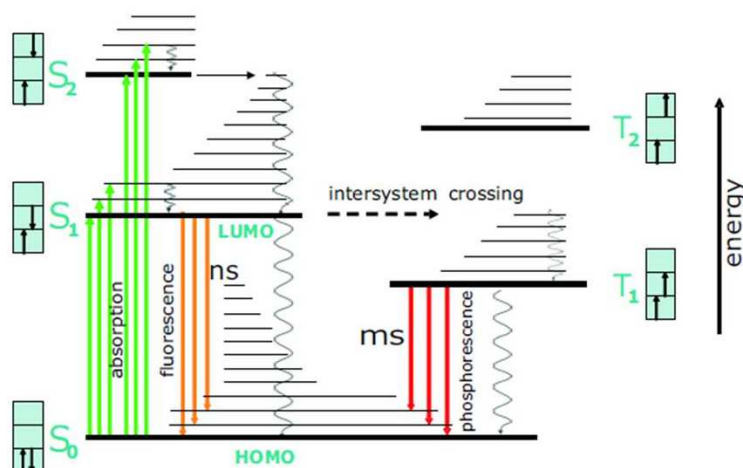


Figure 1.2 – Représentation des différents niveaux énergétiques d'une molécule. On peut voir que les états électroniques (S_x, T_x) sont dégénérés par les niveaux vibrationnels. Généralement, l'énergie absorbée est supérieure à l'énergie du photon émis (décalage de Stokes) par la présence de ces niveaux. Il est admis que les transitions vibrationnelles (au sein d'un même niveau électronique) ont une durée de vie beaucoup plus rapide que la désexcitation radiative, c'est pourquoi ils sont souvent omis dans ce genre de représentation - illustration adaptée³.

* Il est aussi possible de modéliser les différents niveaux par des courbes d'énergie potentielle dans le repère propre de l'émetteur. Sur ce type de représentation, les transitions suivent le principe de transition verticale de Franck Condon.

Cas d'une molécule organique en tant qu'émetteur

Dans le cas d'un atome, il est connu que les processus d'absorption et de désexcitation ont lieu à partir de niveaux discrets d'énergie, ce qui permet d'expliquer les transitions de raies de l'atome d'Hydrogène par exemple. Pour une molécule, les niveaux d'énergie sont un peu plus compliqués car issus du recouvrement des différentes orbitales atomiques. Il existe une levée de dégénérescence de ces niveaux et l'apparition d'orbitales moléculaires liantes et anti-liantes. La transition électronique de plus basse énergie se fait alors entre les derniers niveaux liants occupés et les plus bas niveaux d'énergie anti-liants inoccupés. Il est alors assez habituel de rencontrer les termes de HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'énergie du photon de luminescence émis sera alors égale à ce qu'on appelle l'énergie de transition HOMO-LUMO.

Dans le cas de molécules organiques assez complexes, type polymères, ces orbitales moléculaires se recouvrent et se densifient pour former des bandes d'énergie quasi-continues. de la même manière qu'en physique du solide, il est admis de parler de bande de valence et de conduction pour un matériau semi-conducteur (illustration figure 1.3).

3. J.R. LAKOWICZ. sous la dir. de Springer SCIENCE et al. 2007.

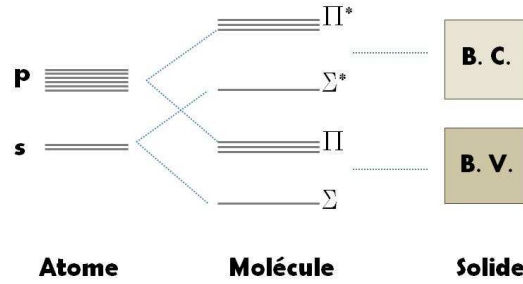


Figure 1.3 — Dans le cas d'un atome les niveaux d'énergie sont discrets. Avec l'augmentation du nombre de centres atomiques, les nuages électroniques se densifient et conduisent à une levée de dégénérescence pour une molécule apportant la création d'orbitales liantes et non-liantes (distinguées par une $*$). Lorsque l'on augmente encore la densité des porteurs de charges (les atomes), nous arrivons à la formation des bandes de conduction (B.C.) et de de valence (B.V.) dont les positions relatives sont en fonction de la nature du solide.

1.1.2 Modélisation de l'émetteur

La description complète d'un émetteur sous l'influence d'un champ électromagnétique n'est pas nécessaire ici et peut être trouvée dans de nombreux livres traitant de l'interaction champ-matière⁴⁻⁷. Le formalisme présenté ici est celui qu'utilisent Novotny et Hecht⁴. Je ne rappelle ici que les grandes étapes qui permettent de montrer l'influence de l'environnement sur ce processus de relaxation radiative.

Hypothèses

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation dipolaire qui considère que le champ exciteur est homogène sur les dimensions du système de charges considéré. Cela signifie entre autre que la direction du moment dipolaire est fixée par rapport à la structure moléculaire, et donc que les moments dipolaires d'absorption et d'émission pointent dans la même direction (approximation peu valable lorsque les molécules changent de forme sous l'action du champ incident). Dans ce cadre, n'importe quel système de charges neutres, dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde du champ exciteur, se comporte comme un dipôle sous l'influence d'un champ électromagnétique. Cela signifie aussi que les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus. On peut définir la densité de courant $\vec{j}(t)$ et le moment dipolaire associé $\vec{\mu}(t)$ pour un volume contenant un nombre n de particules et de taille inférieure à la longueur d'onde λ_{inc} par :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_n q_n \dot{\vec{r}}_n(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_n] = \frac{d}{dt} \vec{\mu}(t) \delta[\vec{r} - \vec{r}_0] \quad (1.3)$$

$$\vec{\mu}(t) = \sum_n q_n \vec{r}_n(t) \quad (1.4)$$

avec : q_n la charge de la particule n considérée, $\vec{r}_n(t)$ sa position et $\dot{\vec{r}}_n(t)$ sa vitesse.

L'autre approximation qui est faite ici, pour des simplifications de calculs, est l'approximation harmonique : la dépendance du moment dipolaire au cours du temps est sinusoïdale à la pulsation ω . On peut alors écrire que :

$$\vec{\mu}(t) = \text{Re}\{\vec{\mu} e^{-i\omega t}\} \quad \text{et} \quad \vec{j}(\vec{r}, t) = \text{Re}\{\vec{j}(\vec{r}) e^{-i\omega t}\} \quad (1.5)$$

$$\text{D'où : } \vec{j}(\vec{r}) = -i\omega \vec{\mu} \delta[\vec{r} - \vec{r}_0] \quad (1.6)$$

4. L. NOVOTNY et al. Cambridge University Press, 2006.

5. R. CARMINATI et al. *Optique (2ème partie)- Lumière et Matière*. 2013-2014.

6. J. WEINER et al. *Light-Matter Interaction : Fundamentals and Applications*. 2002.

7. D. HAGAN et al. *Light-Matter Interaction : Courses notes*. 2013.

Cette approximation harmonique décrit aussi bien les processus d'absorption et d'émission d'un photon par des atomes régis par le modèle de l'électron élastiquement lié au noyau, que l'émission d'ondes radio par une antenne terrestre. Enfin, ainsi qu'il est assez habituel dans le domaine de l'optique, nous nous placerons dans le cas d'un milieu linéaire, isotrope et non magnétique.

Rayonnement dipolaire et puissance émise

Considérons que la distribution de charges a son moment dipolaire orienté selon l'axe z , tel que :

$$\vec{\mu}(t) = |\mu| \vec{n}_z \quad (1.7)$$

Dans un milieu homogène et en coordonnées sphériques, on peut alors écrire le champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{H}) associé au rayonnement dipolaire pour un dipôle placé dans la situation représentée sur la figure 1.4 :

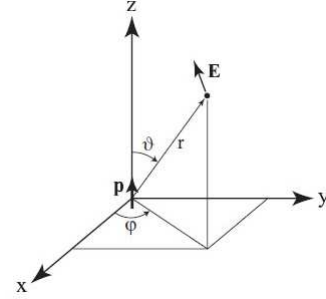


Figure 1.4 — Moment dipolaire orienté selon l'axe z dans un repère de coordonnées sphériques⁴.

$$\vec{E} = \begin{cases} E_r = \frac{|\vec{\mu}| \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left[\frac{2}{k^2 r^2} - \frac{2i}{kr} \right] \\ E_\vartheta = \frac{|\vec{\mu}| \sin \vartheta}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left[\frac{1}{k^2 r^2} - \frac{i}{kr} - 1 \right] \\ E_\phi = 0 \end{cases} \quad \vec{H} = \begin{cases} H_r = 0 \\ H_\vartheta = 0 \\ H_\phi = \frac{|\vec{\mu}| \sin \vartheta}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{ikr}}{r} k^2 \left[-\frac{i}{kr} - 1 \right] \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon}{\mu_0\mu}} \end{cases} \quad (1.8)$$

avec : ϵ_0 constante diélectrique du vide et $k = \omega \frac{n}{c}$, n étant l'indice optique du milieu

→ Ces expressions nous donnent la décroissance du champ électrique dipolaire selon la région considérée :

$$\text{pour : } r \gg \lambda : \vec{E} \propto \frac{1}{r} \quad (1.9)$$

$$\text{pour : } r \ll \lambda : \vec{E} \propto \frac{1}{r^3} \quad (1.10)$$

Ces expressions ont été rappelées car elles permettent de calculer la puissance rayonnée en champ lointain à partir du vecteur de Poynting $\vec{S}(t)$ qui représente la densité de flux électromagnétique.

A partir du théorème de Gauss pour la conservation du flux énergétique dans un milieu non magnétique, on peut écrire :

$$\int_{\partial V} (\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \vec{n} d\alpha = - \int_V \left[\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \cdot \vec{E} \right] dV \quad (1.11)$$

$$\text{avec : } \begin{cases} \vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \\ \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \text{ avec } \vec{P} = \epsilon \chi_e \vec{E} \text{ le vecteur polarisation macroscopique.} \end{cases}$$

En remarquant que :

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\vec{D} \cdot \vec{E}] + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{P} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\} \quad (1.12)$$

On peut finalement écrire pour un milieu linéaire :

$$\int_{\partial V} \vec{S} \cdot \vec{n} d\alpha = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int_V [\vec{D} \cdot \vec{E}] dV - \int_V \vec{j} \cdot \vec{E} dV \quad (1.13)$$

Cela signifie que le flux d'énergie sortant du volume V est lié aux interactions variant au cours du temps du champ électromagnétique dans le volume et à la dissipation d'énergie liée au courant de la distribution de charges à l'intérieur de ce volume. Si l'on moyenne cette expression au cours du temps, on peut ainsi en déduire la puissance moyenne P telle que :

$$P = \int_{\partial V} \langle \vec{S} \rangle \cdot \vec{n} d\alpha \quad (1.14)$$

$$P = -\frac{1}{2} \int_V \mathcal{R}e\{\vec{j}^* \cdot \vec{E}\} dV \quad (1.15)$$

$$P = -\frac{\omega}{2} \int_V \mathcal{I}m\{\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}\} dV \quad (1.16)$$

cas d'un milieu homogène :

Avec le système (1.8) qui nous donne les expressions du champ électromagnétique rayonné, on peut ainsi déterminer la puissance moyenne émise P_0 :

$$P_0 = \frac{|\vec{\mu}|^2 k^3 \omega}{12\pi \epsilon_0 \epsilon} \quad (1.17)$$

cas d'un milieu inhomogène :

Il faut alors considérer que le champ électrique ressenti au niveau du dipôle est issu de deux contributions : le champ incident, noté E_0 qui correspond au champ homogène, et le champ tout d'abord émis par ce dipôle puis réfléchi par l'environnement, noté E_{ref} :

$$\vec{E}(\vec{r}_0) = \vec{E}_0(\vec{r}_0) + \vec{E}_{ref}(\vec{r}_0) \quad (1.18)$$

Cela signifie que le dipôle est ainsi influencé par son propre champ. Dans ce cas, la puissance rayonnée P devient :

$$P = P_0 \left(1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{|\vec{\mu}|^2 k^3} \mathcal{I}m\left\{ \vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_{ref}(\vec{r}_0) \right\} \right) \quad (1.19)$$

Relaxation et environnement

Les puissances rayonnées établies précédemment peuvent suffire à la compréhension de l'influence de l'environnement sur le processus de relaxation spontanée, puisqu'on peut comprendre aisément que ces deux grandeurs sont liées. Mais si l'on veut déterminer l'expression de γ , le coefficient de relaxation spontanée, il faut dans ce cas remonter aux expressions du mouvement pour un oscillateur harmonique représenté par le moment dipolaire $\vec{\mu}(t)$.

cas d'un milieu homogène :

Lorsque le dipôle rayonne, il dissipe son énergie et son moment dipolaire décroît. L'expression du mouvement est celle d'un oscillateur amorti dont les pertes sont représentées par le

coefficient de relaxation γ_0 sous la condition que l'amplitude des oscillations reste constante sur une période d'oscillations, $\gamma_0 \ll \omega_0$.

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{\mu}(t) + \gamma_0 \frac{d}{dt} \vec{\mu}(t) + \omega_0^2 \vec{\mu}(t) = 0 \quad (1.20)$$

La solution de cette équation est identique à celle du modèle de Lorentz de l'électron élastiquement lié et conduit à une solution de forme lorentzienne de largeur à mi-hauteur γ_0 centrée à la pulsation ω_0 . Le temps de demi-vie τ_0 , défini comme le temps nécessaire pour que l'énergie rayonnée atteigne $1/e$ de sa valeur initiale, est l'inverse du taux de désexcitation γ_0 . Il est possible d'inclure les désexcitations non radiatives dans l'expression du taux de relaxation par l'intermédiaire d'un coefficient η_i connu sous le nom de rendement quantique :

$$\gamma_0 = \eta_i \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2q^2\omega_0^2}{3mc^3} \quad \text{tel que :} \quad \eta_i = \frac{\gamma_r}{\gamma_{nr} + \gamma_r} \quad (1.21)$$

avec :

$$\begin{cases} \gamma_r & : \text{probabilité à l'émetteur de relaxer de manière radiative} \\ \gamma_{nr} & : \text{probabilité de relaxer via toutes les autres voies non radiatives induites par le milieu} \end{cases}$$

Si toute l'énergie dissipée par l'oscillateur est radiative, alors $\eta_i = 1$. Cette expression peut aussi être déterminée en considérant que le système n'a pas d'amortissement, mais est soumis à une force de radiation⁸.

cas d'un milieu inhomogène :

L'équation du mouvement est modifiée car les oscillations deviennent forcées par l'influence du champ dipolaire rediffusé par l'environnement :

$$\frac{d^2}{dt^2} \vec{\mu}(t) + \gamma \frac{d}{dt} \vec{\mu}(t) + \omega^2 \vec{\mu}(t) = \frac{q^2}{m} \vec{E}_{ref}(t) \quad (1.22)$$

$$\text{avec :} \quad \begin{cases} \omega & : \text{la fréquence de résonance angulaire} \\ m & : \text{la masse effective de l'électron} \\ E_{ref} & : \text{le champ réfléchi à la position du dipôle} \\ \gamma & : \text{le coefficient d'amortissement} \end{cases}$$

Le coefficient d'amortissement ou de relaxation γ est alors modifié par rapport au cas précédent :

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 + \eta_i \frac{6\pi\epsilon_0}{|\vec{\mu}_0|^2 k^3} \text{Im}\{\vec{\mu}_0^* \cdot \vec{E}_{ref}(\vec{r}_0)\} \right) \quad (1.23)$$

Cette expression est similaire à l'expression 1.19 et a été utilisée dans la théorie classique développée par Chance, Prock et Silbey⁹ pour déterminer l'influence d'une surface métallique réfléchissante sur la désexcitation radiative d'un fluorophore. Cette théorie a été développée pour répondre aux expériences menées par Drexhage¹⁰ que nous détaillerons dans la partie suivante. Dans des articles suivants,^{11,12}, ces auteurs ont également déterminé que selon l'orientation du

8. H. KUHN. *J. Chem. Phys.*, **53**, 101–108, 1970.

9. R. CHANCE et al. *J. Chem. Phys.*, **60**, 2744–2748, 1974.

10. K.H. DREXHAGE. *Journal of Luminescence*, **1**, 693–701, 1970.

11. R. CHANCE et al. *Phys. Rev. A*, **12**, 1448–1452, 1975.

12. R. CHANCE et al. *Adv. Chem. Phys.*, **37**, 1–65, 1978.

moment dipolaire par rapport à l'interface, le taux de désexcitation radiative γ s'exprimait de manière différente. Les coefficients de réflexion en surface d'une onde électromagnétique ne sont en effet pas identiques pour une polarisation p , parallèle au plan d'incidence ou s , orthogonale au plan d'incidence.

Le modèle quantique

Le modèle purement quantique utilise la règle d'or de Fermi pour déterminer le taux de relaxation spontanée γ :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | \widehat{H}_{int} | i \rangle|^2 \delta(\omega_i - \omega_f) \quad (1.24)$$

avec :

$$\begin{cases} \widehat{H}_{int} & : \text{hamiltonien d'interaction entre un système de charges et un champ électrique} \\ & \text{déterminé dans l'approximation dipolaire, où } \widehat{H}_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \\ \omega_i, \omega_f & : \text{pulsations associées respectivement à l'état initial } |i\rangle \text{ et à l'état final } |f\rangle. \end{cases}$$

L'état initial correspond à l'état excité $|i\rangle$, d'énergie E_i , et il existe différents états finaux $|f\rangle$ d'énergie E_f vers lesquels l'électron pourra relaxer tels que $E_i - E_f = \hbar\omega_0$. Les états considérés ici sont les états du système couplé « champ + atomes » et sont donc issus des états atomiques $|e\rangle$ ou $|r\rangle$, pour excité et repos, et des états photoniques $|0\rangle$ ou $|1_{\omega_k}\rangle$:

$$|i\rangle = |e, 0\rangle = |e\rangle |0\rangle \quad (1.25)$$

$$|f\rangle = |r, 1_{\omega_k}\rangle = |r\rangle |1_{\omega_k}\rangle \quad (1.26)$$

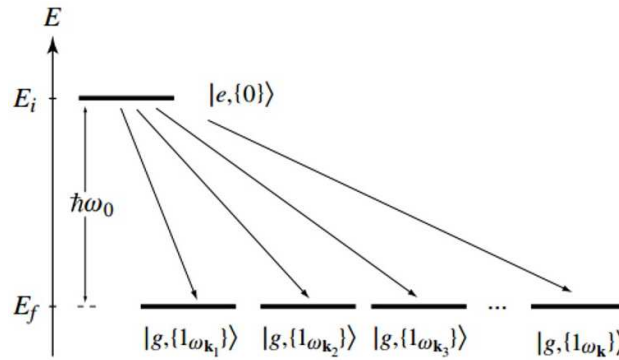


Figure 1.5 – Transition de l'état initial $|i\rangle$ vers un ensemble d'états finaux $|f\rangle$ qui ont tous la même énergie. Le nombre des états finaux à un photon sont déterminés par la densité locale d'états $\rho_\mu(\vec{r}_0, \omega_0)$ avec \vec{r}_0 l'origine du système à deux niveaux d'énergie⁴.

Cette expression prend une forme assez simple dans le cadre de l'approximation dipolaire considérée ici :

$$\gamma = \frac{2\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\vec{\mu}|^2 \rho_\mu(\vec{r}_0, \omega_0), \text{ avec } \vec{\mu} = \langle i | \hat{\vec{\mu}} | f \rangle \quad (1.27)$$

où $\vec{\mu}$ représente l'élément de la matrice transition entre les états $|i\rangle$ et $|f\rangle$.

Il est ainsi immédiat de voir que la désexcitation spontanée dépend de la densité locale partielle des états de photons accessibles, ρ_μ . Il est alors possible de décrire la densité de modes

photoniques comme la capacité de l'environnement à supporter le photon émis par l'émetteur¹³. Il existe donc deux manières de modifier ce taux de désexcitation spontanée via les termes :

1. $\langle f | \widehat{H}_{int} | i \rangle$: correspond aux symétries respectives des fonctions d'onde électroniques servant à décrire les états de basse et haute énergie.
2. $\rho_\mu(r_0, \omega_0)$: représente la densité locale des états photoniques lié à l'environnement.

Dans l'espace libre et pour un milieu homogène et isotrope, la moyenne sur toutes les orientations dipolaires possibles, peut être effectuée. Il peut être montré que la densité locale partielle d'états ρ_0 est identique à la densité locale totale des états photoniques ρ_μ :

$$\rho_0 = \rho_\mu = \frac{\omega_0^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.28)$$

$$(1.29)$$

Cette expression correspond à la densité de modes photoniques du champ électromagnétique de la radiation du corps noir. Dans cette situation, le coefficient de relaxation γ_0 s'écrit :

$$\gamma_0 = \frac{\omega_0^3 |\vec{\mu}|^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (1.30)$$

* Si, dans une cavité en interaction avec un rayonnement électromagnétique à l'équilibre thermodynamique, on considère N atomes à deux niveaux d'énergie 1 et 2 sans interaction entre eux, on peut écrire les équations d'évolution des populations de ces deux niveaux. On note A_{21} le coefficient d'émission spontanée d'Einstein, et B_{12} le coefficient d'émission stimulée d'Einstein. Dans les conditions décrites par Einstein (le rayonnement incident est non polarisé et isotrope⁵), on peut alors trouver que :

$$\rho_0 = \frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{A_{21}}{B_{21}} \quad \text{et} \quad \gamma_0 = A_{21} \quad (1.31)$$

* Cette expression est analogue avec 1.21 si l'énergie initiale de l'oscillateur harmonique classique est analogue à celle de l'oscillateur harmonique quantique $\hbar\omega_0/2$.

* Dans le cas d'une molécule en tant qu'émetteur, les modes vibrationnels internes peuvent aussi influencer la relaxation radiative. Ainsi, le spectre d'émission est élargi par rapport au cas atomique (somme de Lorentziennes), et ils induisent également un léger décalage en fréquence de la résonance. Ceci est expliqué par le fait que le photon émis relaxe vers différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Il ne porte donc pas tout à fait la même énergie radiative (transition vibronique).

1.2. Luminescence en surface : expériences et paramètres clés

1.2.1 Echelle optique de la longueur d'onde : photo-luminescence

Il semble que Purcell¹⁴ ait été le premier à avoir évoqué l'influence de l'environnement sur la désexcitation spontanée dans le cas d'une cavité électrique de dimensions de l'ordre de la longueur d'onde considérée. Il s'agissait d'utiliser le domaine des radio-fréquences pour l'observation de la transition du moment magnétique nucléaire (rappel des différents domaines, figure 1.1). En d'autres termes, si la cavité métallique, possède un volume de l'ordre de λ^3 , alors le champ électromagnétique qui y règne possède certains modes propres d'existence. Si ces modes propres sont en résonance avec les états propres de l'atome (dipôle) impliqués dans la transition de désexcitation spontanée, il est alors possible d'exalter ce phénomène.

13. W.L. BARNES. *J. Modern Optics*, **45**, 661–699, 1998.

14. E.M. PURCELL. *Proceedings in A.P.S.*, **69**, 681, 1946.

Dans le domaine visible, l'étude de l'interaction entre la lumière et un émetteur à proximité d'une surface métallique est très intensivement étudiée¹⁵⁻³⁰ d'un point de vue théorique ou applicatif. Néanmoins, on peut considérer que toutes ces études sont héritières des expériences menées par Drexhage entre 1966 et 1970^{10,31}. C'est pourquoi nous nous limiterons à la description de ces descriptions pionnières.

Le complexe d'euporium

Dans leur série d'expériences, Drexhage et al. ont mesuré l'influence d'une surface métallique d'argent sur le temps de vie de complexes d'euporium Eu^{3+} insérés dans des films de Langmuir-Blodgett (voir figure 1.6.(a)). Ils peuvent augmenter la distance d des émetteurs à la surface métallique en augmentant le nombre de couches organiques sous-jacentes. Cette technique leur permet d'obtenir des indications sur les transferts d'énergie entre un émetteur fluorescent et une surface métallique, et d'observer :

1. Des oscillations du temps de vie sur des distances de l'ordre de $\lambda_{em}/2n$ (où $\lambda_{em} = 612$ nm est la longueur d'onde d'émission du fluorophore et $n \approx 1,5$ est l'indice optique des couches Langmuir-Blodgett). Ces oscillations s'amortissent au fur et à mesure que d augmente.
2. Des durées de vie très courtes pour de petites distances émetteur-surface, $d < 20$ nm.

Ces données indiquent que le métal offre de nouvelles voies de relaxation à l'électron excité, ce qui influence la propriété de fluorescence de l'émetteur. En effet, puisque $\tau = 1/(\gamma_r + \gamma_{nr})$, si τ diminue, alors γ augmente, et donc γ_r et/ou γ_{nr} aussi.

Influence des modes optiques de la surface

Suite à ces expériences plusieurs modèles ont été développés pour expliquer ces observations mais c'est le modèle classique développé par Chance Silbey et Prock^{11,12,32-35} qui donne le meilleur accord avec les résultats obtenus. Dans ce modèle, le complexe d'euporium est un dipôle oscillant, soumis à un champ électrique constitué du champ incident et du champ réfléchi par la surface métallique d'argent. L'équation du mouvement est celle d'un oscillateur harmonique amorti et forcé présentée à la partie 1.1.2.

15. D. KLEPPNER. *Phys. Rev. Letters*, **47**, 233–236, 1981.
16. W. LUKOSZ et al. *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 1607–1615, 1977.
17. P.T. LEUNG et al. *Phys. Rev. B*, **36**, 4664–4671, 1987.
18. R. HUSSAIN et al. *Optics Express*, **22**, 7744–7755, 2014.
19. F. D. STEFANI et al. *New Journal of Physics*, **9**, 21, 2007.
20. G. Colas des FRANCS et al. *J. of Microscopy*, **229**, 210–216, 2007.
21. A.G. BROLO et al. *J. A. C. S.*, **127**, 14936–14941, 2005.
22. M.J.R. PREVITE et al. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6051–6059, 2007.
23. M. STEINER et al. *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 2190–2196, 2005.
24. H. CANG et al. *Nature*, **469**, 385–389, 2011.
25. L. POLERECKY et al. *Appl. Optics*, **39**, 3968–3977, 2000.
26. J. MALICKA et al. *Biopolymers*, **72**, 96–104, 2003.
27. T. HAKALA. *Applications of light-matter interaction in nano-sciences*. Département de physique. Université de Jyväskylä, Finlande, 2009.
28. K. VASILEV. *Fluorescence near metal interfaces*. Département de mathématiques. Université de Halle, Wittenberg, Allemagne, 2004.
29. P. ANDREW. *Molecular fluorescence near metallic interfaces*. Faculté des sciences. Université de Exeter, Angleterre, 1998.
30. E. Le MOAL. *Développement et organisation de nanostructures : applications à l'exaltation des processus optiques pour la biologie*. Département de physique. Université de Pierre et Marie Curie, France, 2007.
31. K.H. DREXHAGE. *Progress in Optics*, **12**, 165–232, 1974.
32. R. CHANCE et al. *J. Chem. Phys.*, **62**, 2245–2263, 1975.
33. R. CHANCE et al. *Chem. Phys. Letters*, **33**, 590–592, 1975.
34. R. CHANCE et al. *J. Chem. Phys.*, **63**, 1589–1595, 1975.
35. R. CHANCE et al. *J. Chem. Phys.*, **62**, 771–772, 1975.

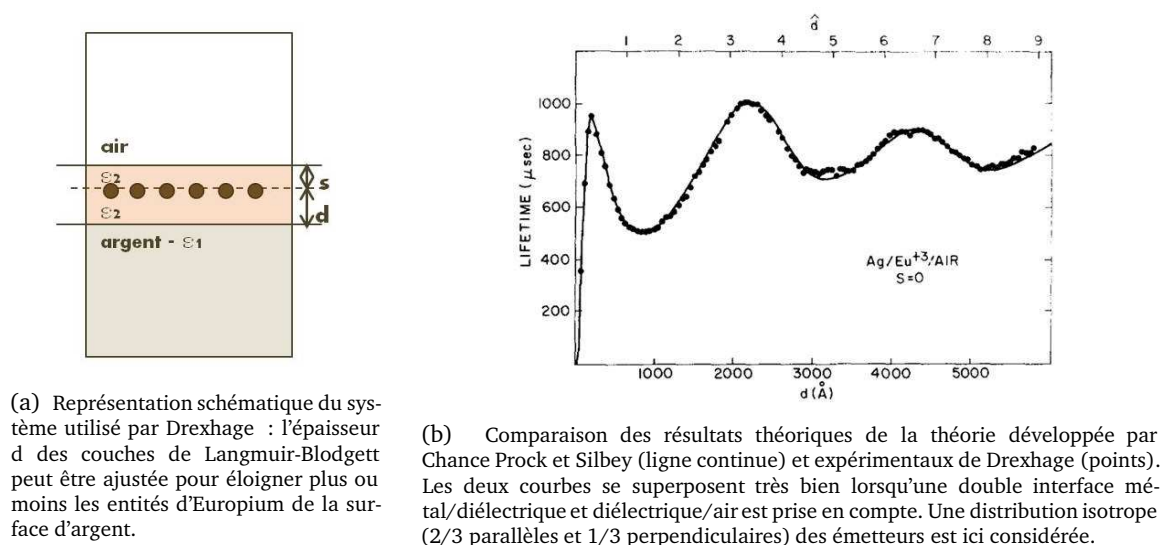


Figure 1.6 – Modèle et résultats obtenus suite aux expériences menées par Drexhage^{32,33}

Les oscillations et leur amortissement avec l'augmentation de la distance des fluorophores à la surface ont été démontrés assez rapidement, en considérant que le champ réfléchi est la réflexion par la surface du champ émis par les fluorophores. Ces oscillations résultent des interférences entre le champ émis et réfléchi selon que l'accord de phase est vérifié (interférences constructives) ou non (interférences destructives). Ces oscillations s'amortissent avec l'augmentation de la distance du fluorophore à la surface puisque le champ émis s'affaiblissant avec la distance, le champ réfléchi s'atténue également. Les effets d'orientations du moment dipolaire (modèle du « dipôle image ») ont été pris en compte pour les faibles distances d'espacement d en considérant que la distribution est isotrope dans la couche Langmuir-Blodgett mais, ils ne suffisent pas à expliquer les fortes décroissances observées ni le profil d'émission obtenu (voir figure 1.7).

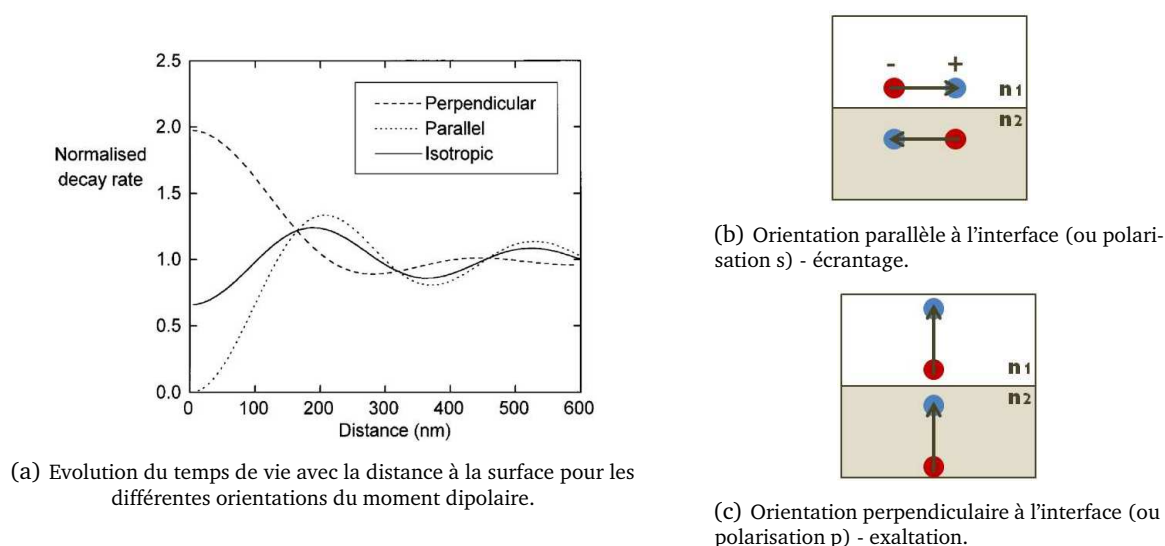


Figure 1.7 – Le graphe (a) nous montre que pour une distribution isotrope des moments dipolaires, le comportement observé ne permet pas de décrire les fortes décroissances de durées de vie observées par Drexhage à proximité de l'interface (rappel des résultats expérimentaux : figure 1.6.(b)).¹³

Le modèle du « dipôle image » est généralement utilisé lorsqu'un dipôle électrique est très proche d'une surface conductrice (ordre du champ proche dipolaire). Ce modèle considère que le champ du dipôle réel est influencé par la distribution de charges induite dans le métal conducteur, ce qui implique la création d'un dipôle virtuel, son image. Dans ce modèle quasi-statique, l'orientation du dipôle joue un rôle puisque si :

- cette orientation du dipôle est parallèle à l'interface, ou perpendiculaire à la normale à la surface (situation de polarisation s), le champ sera annulé par ses charges images.
- dans le cas opposé d'une orientation perpendiculaire à l'interface, ou parallèle à la normale à la surface (polarisation p) son champ peut être exalté d'un facteur 2 au mieux (miroir parfait) (voir figure 1.7).

Pour rendre compte des importantes pertes de fluorescence au voisinage de la surface d'argent, il faut introduire la réponse optique complète de la surface métallique au travers de sa permittivité diélectrique complexe. Cette grandeur permet de mettre en évidence que sous certaines conditions, des champs évanescents peuvent exister à la surface du métal. Ces champs sont des ondes confinées à l'interface (décroissance exponentielle selon la normale à la surface) et sont généralement appelés des plasmons polaritons de surface. Ces ondes de surface peuvent se coupler au champ proche dipolaire près d'une interface (voir encadré ci-dessous).

L'accord avec les résultats obtenus par Drexhage aux petites distances a encore été amélioré lorsque la géométrie complète du système a été prise en compte (figure 1.6). En réalité deux interfaces doivent être considérées : l'interface air/couche organique et l'interface couche organique/métal. De plus, entre la couche supérieure portant les complexes d'Europium et le métal, l'onde se propage dans un milieu d'indice optique différent qui est celui de la couche organique. Une limitation de ce modèle est de considérer l'évolution de la constante diélectrique comme continue, ce qui n'est pas le cas à l'interface métal/molécules. Enfin, il a été montré plus tard qu'un autre phénomène de couplage non radiatif avec la surface avait lieu aux petites distances : les ondes de perte ou communément appelées « lossy waves ». Celles-ci peuvent être expliquées par le manque de cohérence de l'approximation dipolaire aux faibles espacements. Il faudrait en effet prendre en compte les développements d'ordres supérieurs (quadri-polaire par exemple) pour modéliser plus réalistement le couplage avec la surface.

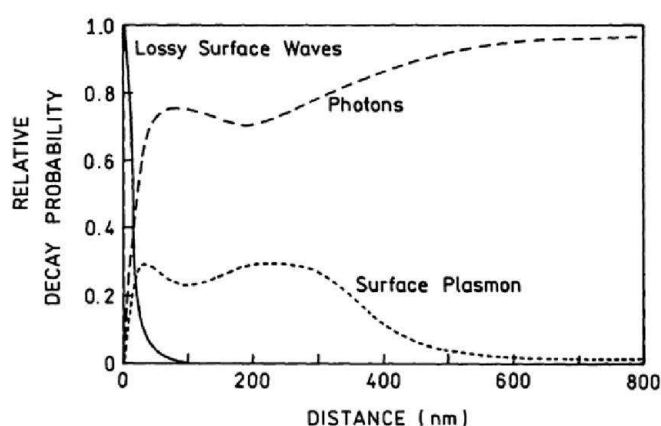


Figure 1.8 — Représentation des différentes contributions sur la relaxation de l'état excité pour une distribution isotrope d'émetteurs ponctuels à distance d d'une surface métallique¹³.

Un **plasmon** provient des oscillations collectives d'électrons non liés (modèle de Drude). Dans les métaux, les électrons de conduction sont suffisamment libres pour adopter de telles oscillations.

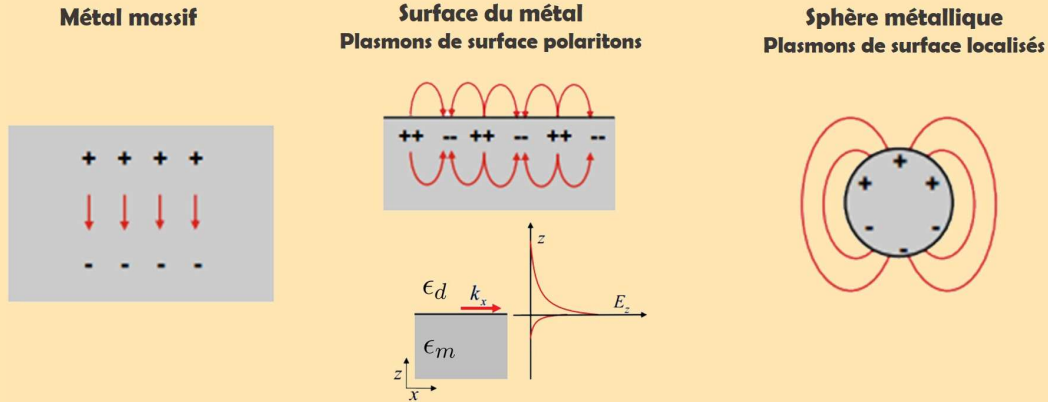


Figure 1.9 – Représentation des différents types de plasmons : volume, surface-polariton et localisés ⁴.

Le **plasmon-polariton de surface** est le cas où des plasmons de surface peuvent se coupler à des photons. Ces plasmons observent une décroissance exponentielle dans la direction perpendiculaire à l'interface et se propagent dans le plan d'une interface diélectrique/métal. Ils restent ainsi confinés spatialement à l'interface ce qui provoque une forte augmentation du champ local. D'une manière générale, ils appartiennent au domaine du visible ou du proche infra-rouge. Néanmoins, un plasmon de surface ne peut pas se coupler directement à un photon car son vecteur d'onde est plus grand que celui d'un photon se propageant dans le diélectrique à la même énergie. Les deux vecteurs d'onde (plasmon et photon) doivent en effet vérifier une condition d'égalité issue des conditions de continuité de Maxwell aux interfaces. Pour un diélectrique et un métal de constantes diélectriques respectives ϵ_d et ϵ_m , on peut écrire la relation de dispersion suivante :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.32)$$

Cette équation nous donne la condition d'existence d'un plasmon de surface. La fréquence du plasmon-polariton de surface est donnée dans l'approximation du modèle de Drude par :

$$\omega_{spp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (1.33)$$

avec ω_p , la fréquence plasma du métal massif.

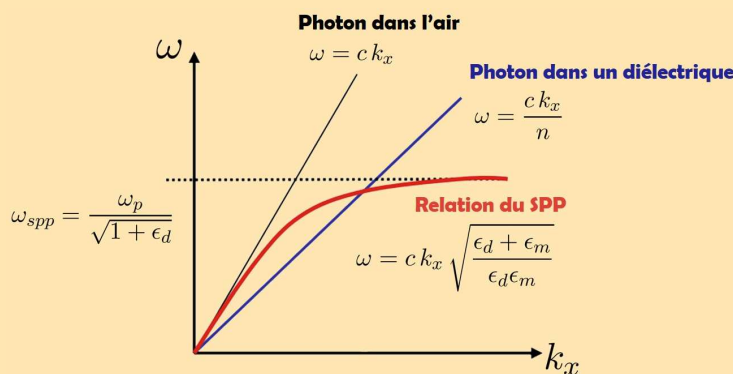


Figure 1.10 – Relations de dispersion pour un photon se propageant dans le vide, dans un milieu diélectrique d'indice n , et d'un plasmon-polariton de surface. Pour une propagation dans le vide, l'énergie du photon est toujours supérieure à celle du plasmon à la même énergie : ils ne peuvent se coupler. Pour une propagation dans un milieu d'indice élevé, ce couplage est rendu possible dans certaines configurations (type Otto ou Kretschmann).

Le **plasmon de surface localisé** est une excitation non-propagative des électrons de conduction pour des « petits objets », la surface jouant un rôle prépondérant par rapport au volume. Ils présentent des fréquences discrètes dépendant de la taille et de la forme de l'objet et de la fonction diélectrique du matériau. Ils peuvent être excités indépendamment du vecteur d'onde de la lumière incidente et relaxent de manière radiative ou non radiative. Lorsque leur fréquence de résonance est proche de celle du plasmon-polariton ils peuvent se coupler. Inversement, un plasmon-polariton peut exciter un plasmon localisé.³⁶

Les plasmons de surface donnent lieu à de fortes concentrations locales de champ électromagnétique (confinement) qui, selon les cas, peuvent donner lieu à des élévations locales de température.

- ✿ Dans le cas des surfaces planes présentées ici, le vecteur d'onde associé aux plasmons polaritons de surface ne peut pas se coupler directement au champ lointain du dipôle. Néanmoins, des techniques de couplage par prisme en configuration d'Otto ou de Kretschmann, ainsi que l'utilisation de réseaux de type Bragg permettent un accord entre les deux vecteurs d'onde (modification des indices optiques rencontrés). Ces techniques sont à l'origine des mesures SPR (Surface Plasmon Resonance) ou encore de SPCE (Surface Plasmon Coupled Emission)³⁷.
- ✿ Lorsque l'on utilise des surfaces non planes mais structurées ou rugueuses, la symétrie par translation est brisée ce qui offre une plus grande diversité des différents vecteurs d'onde et permet ainsi le couplage de l'émission dipolaire avec les plasmons de surface. Des modes optiques plasmoniques localisés peuvent également être supportés et induisent une forte modification locale de la densité d'états photoniques accessibles.

Transferts d'énergie dipôle-dipôle

Nous venons de voir que pour des distances inférieures à 10 nm la relaxation spontanée radiative du fluorophore est fortement modifiée par la présence des ondes de surface. Le problème peut être traité en considérant un dipôle excité interagissant avec un autre élément (le substrat par exemple). Ce genre d'interaction peut impliquer la création d'une paire électron-trou (ou exciton) au niveau de la surface, des proches voisins de l'émetteur mais aussi avec le solide s'ensuivant de recombinaisons intra- ou inter-bandes après interaction avec les phonons (représentant les vibrations du réseau métallique). Ici, nous limiterons notre discussion au cas de deux types de transferts importants : le transfert d'énergie de Förster et le transfert d'énergie par échange d'électrons de Dexter.

Transfert de Förster

A partir du développement du potentiel d'interaction de Coulomb, il est possible de déterminer le terme définissant l'interaction majoritaire entre deux particules neutres. Ce terme est à l'origine des forces de Van der Waals et du transfert d'énergie de Förster. Le taux de transfert de Förster entre deux particules notées D pour Donneur d'énergie et A pour Accepteur d'énergie

36. A.V. ZAYATS et al. *Phys. Reports*, **408**, 131-134, 2005.

37. M.L. BRONGERSMA et al. Springer, 2007.

présente une décroissance en $1/r^6$:

$$\gamma_f = \gamma_0 \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \text{ où : } R_0^6 \approx \kappa^2 \int_0^\infty \frac{f_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{n^4(\omega) \omega^4} d\omega \quad (1.34)$$

avec :

- R_0 : rayon de Förster $\in [2; 9] \text{ nm}$, représente l'efficacité du transfert
- r : distance entre A et D
- γ_0 : le taux de relaxation spontanée du Donneur (sans accepteur)
- κ : représente l'orientation relative des moments dipolaires de D et A
généralement non connu, sa valeur moyenne est considérée : $\langle \kappa^2 \rangle = 2/3$
- $f_D(\omega)$: spectre d'émission du Donneur
- $\sigma_A(\omega)$: section efficace d'absorption de l'Accepteur
- $n(\omega)$: indice optique à la fréquence d'émission du Donneur
- ω^4 : pulsation d'émission du Donneur

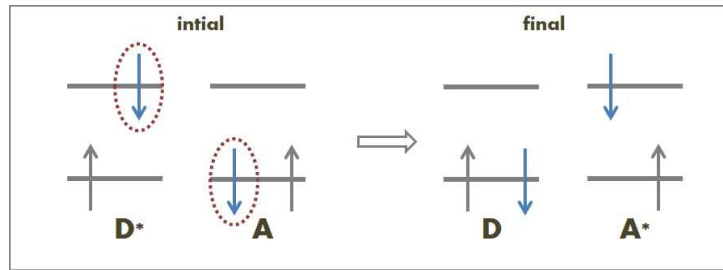


Figure 1.11 – Illustration du transfert d'énergie de Förster

Le terme important de l'équation 1.34 est l'intégrale de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du Donneur, $f_D(\omega)$, et la section efficace d'absorption de l'Accepteur, $\sigma_A(\omega)$. Ainsi, l'efficacité de ce processus est fortement dépendant de ce recouvrement. Il faut préciser que Donneur et Accepteur peuvent être deux molécules identiques ou différentes. Dans ce cas, le transfert d'énergie de Förster implique une modification du spectre de l'émission de l'accepteur. Cette caractéristique, utilisée dans le mécanisme de FRET, Förster Resonant Energy Transfer, permet de mettre en évidence certaines interactions biologiques comme la reconnaissance de protéines par exemple.

Cette décroissance en $1/r^6$ est valable pour une interaction dipôle-dipôle dont les dimensions sont ponctuelles. Dans le cas d'interactions de type {dipôle-dipôle induit}, la décroissance est en $1/r^8$, et pour des interactions de type {dipôle induit-dipôle induit} la décroissance est en $1/r^{10}$. Ce type d'interaction peut être effectif sur des distances de plusieurs nanomètres, jusqu'à une dizaine. La validité de la ponctualité de l'accepteur devient alors limitée. Ainsi, avec la modification de la géométrie de l'accepteur, le taux de transfert de Förster présente une décroissance moins rapide :

- si l'accepteur prend la forme d'un alignement de dipôles $\propto 1/r^5$
- si l'accepteur prend la forme d'une distribution aléatoire 2D $\propto 1/r^5$
- si l'on considère des transferts vers le massif $\propto 1/r^3$

Transfert de Dexter

Ce transfert d'énergie par échange d'électrons nécessite que les deux entités (Donneur et Accepteur) soient suffisamment proches pour que leurs niveaux d'énergie se recouvrent. Ainsi ce transfert implique l'échange simultané d'un électron d'un donneur excité D^* vers le niveau

LUMO d'un accepteur A, et d'un électron du niveau LUMO de A vers le niveau HOMO de D*. Il s'agit du processus majoritairement impliqué entre états triplets puisqu'il est autorisé (contrairement à une conversion singulet-triplet beaucoup moins probable).

$$\gamma_d \propto C e^{-\frac{2r}{L}} \int_0^\infty f_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \quad (1.35)$$

avec : $\begin{cases} C & : \text{représente le recouvrement des orbitales atomiques du donneur et de l'accepteur} \\ r & : \text{distance entre A et D} \\ L & : \text{rayon effectif de Bohr} \\ \int_0^\infty \dots & : \text{l'intégrale du recouvrement spectral de D et A} \end{cases}$

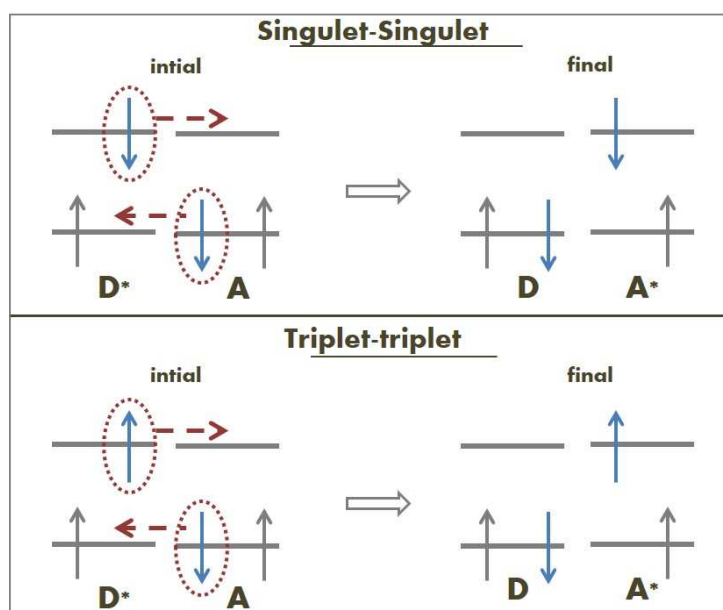


Figure 1.12 – Illustration du transfert d'énergie par échange d'électrons de Dexter.

- * Les interactions Donneur/Accepteur sont à considérer dans le cas d'interactions molécule/surface et molécule/molécule.
- * On peut voir sur les diagrammes présentés que les états initiaux et finaux de l'accepteur et du donneur sont identiques dans les deux types d'interaction. Néanmoins, les deux mécanismes sont différents et se produisent à des distances Donneur-Accepteur différentes. Les taux d'échanges sont en effet proportionnels à r^{-n} pour le transfert de Förster, et proportionnels à e^{-r} pour le cas de Dexter.

1.2.2 Echelle nanométrique : électro-luminescence induite sous pointe STM

Dans la section précédente, nous avons discuté de la photoluminescence de molécules excitées par voie optique. Néanmoins, il est aussi possible d'exciter des entités fluorescentes à proximité de surfaces conductrices par voie électronique. Ce type d'expériences peut notamment se réaliser au sein d'une jonction tunnel. Cette technique, appelée Scanning Tunneling Luminescence (STL), permet d'obtenir des renseignements locaux à l'échelle de la molécule unique. Néanmoins, l'émission obtenue est souvent d'origine assez complexe car elle peut provenir à la fois de la désexcitation radiative des plasmons de surface, en plus, ou au lieu, de la luminescence moléculaire souhaitée.

Le principe

Le courant tunnel est issu de deux contributions : le passage d'électrons élastiques (transition entre niveaux de même énergie) et inélastiques (entre deux niveaux différents) (voir figure 1.13³⁸). Le premier mécanisme est majoritaire dans le passage du courant tunnel mais c'est plutôt le second mécanisme qui serait à l'origine de la luminescence observée.

Ainsi, la luminescence induite par l'injection d'électrons tunnels a été d'abord observée dans des jonctions de type Métal-Oxyde-Métal avant l'invention du microscope à effet tunnel. Le signal recueilli varie spectralement avec l'énergie des électrons injectés mais ne l'excède pas et est indépendant de la polarité de la jonction. Le mécanisme est donc d'origine quantique liée à une excitation des plasmons de surface par des électrons tunnels suivant une transition inélastique entre les deux électrodes. La différence d'énergie entre les deux niveaux impose ainsi l'énergie de la lumière émise. Néanmoins, ce modèle n'explique pas les forts rendements de luminescence observés, et une seconde explication a été proposée : des électrons tunnels élastiques traversent la barrière tunnel et viennent exciter certains modes plasmoniques de la seconde électrode. Ces électrons arrivent à une énergie supérieure du niveau de Fermi de cette électrode et sont donc aussi appelés « électrons chauds ».

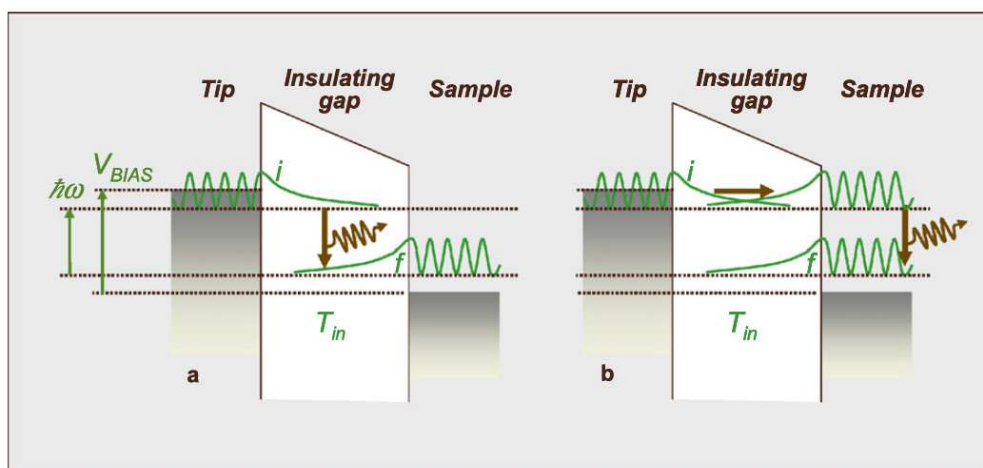


Figure 1.13 – Représentation des deux mécanismes à l'origine de l'émission de lumière dans une jonction STM. (a) Emission spontanée issue d'un processus inélastique entre le niveau initial i et le niveau final f . (b) Emission provoquée par la relaxation radiative de modes excités à l'électrode opposée par le passage d'un électron élastique.³⁸

Un peu plus tard, les premières études de luminescence sous la pointe d'un microscope à effet tunnel sont réalisées^{39,40}. Au départ, les surfaces utilisées sont assez rugueuses mais par la suite des surfaces planes à l'échelle atomique aboutissent aux mêmes observations⁴¹. De nouveau, un fort rendement de lumière est obtenu. En fait, la pointe brise localement l'invariance par translation de la surface ce qui permet l'existence de plasmons de surfaces relaxant de manière radiative. Certains calculs de probabilité ont montré que le mécanisme d'excitation par injection d'électrons chauds reste beaucoup moins probable tant que la pointe a un rayon supérieur à 1.5 nm.

38. L. DOUILLARD et al. *C.R. Physique*, **13**, 815–829, 2012.

39. J.K. GIMZEWSKI et al. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **72**, 497–501, 1998.

40. J.K. GIMZEWSKI et al. *Europhys. Lett.*, **8**, 435–440, 1989.

41. R. BERNDT et al. *Phys. Rev. Letter*, **67**, 3796–3, 1991.

Influence de l'environnement sur les modes de plasmons

La luminescence observée au sein d'une jonction tunnel peut ainsi être expliquée par la présence de modes de plasmons localisés au sein de la jonction tunnel, l'espace entre l'extrémité de la pointe et de la surface étant considéré comme une cavité. Les charges présentes à l'apex de la pointe induisent la présence d'un dipôle image dans la surface proche, il en résulte l'apparition d'un moment dipolaire orienté selon l'axe pointe-surface. L'extension latérale de ces modes de plasmon est d'environ 5 nm. Mais il est aussi probable que des plasmons polaritons de surface soient excités et se couplent à des modes localisés, ou vice-versa, la relaxation de ces plasmons pouvant se faire de manière radiative³⁶. Ainsi, on peut dire que la luminescence est d'abord induite par une transition tunnel inélastique qui correspond à un processus spontané d'émission entre deux niveaux d'énergie différents, le dernier étant de plus basse énergie. L'efficacité de cette transition est reliée à l'orientation du moment dipolaire de transition et à la capacité de l'environnement à supporter des modes électromagnétiques, capacité liée notamment à sa géométrie. Enfin, la cavité pointe-surface possède certains modes propres photoniques (à l'image des études réalisées par Purcell) pouvant augmenter l'émission. La pointe peut, par ailleurs, être assimilée à une sphère de dimensions nanométriques, et peut donc elle-même présenter des modes localisés. Dans ce cadre, on peut voir dans l'expérience présentée ci-dessous (figure 1.14) que certaines dispositions permettent l'exaltation de luminescence et d'autres non⁴². Ainsi, il peut exister des modes de plasmons localisés couplés issus de la proximité de deux nano-sphères métalliques d'argent.

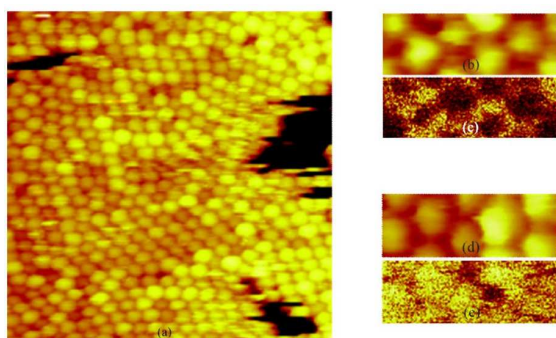


Figure 1.14 — (a). Image STM des nanoparticules d'Ag auto-organisées sur Au - conditions : $130 \times 130 \text{ nm}^2$, $I_t = 0,8 \text{ nA}$, $V_t = 2,5 \text{ V}$. Les images STM (b) et (d) représentent les topographies associées respectivement aux cartographies simultanées de photons (c) et (e). pour $V_t = 2,1 \text{ V}$ (haut, (d) et (c)) et $2,5 \text{ V}$ (bas, (d) et (e)) - conditions : $26 \times 10 \text{ nm}$, $I_t = 3,5 \text{ nA}$.⁴²

Différents groupes ont cherché à comprendre l'influence des métaux utilisés et leur géométrie sur le rendement observé^{43–45}. Ainsi, des pointes larges ou des fortes rugosités de surface impliquent généralement un décalage vers le rouge des modes de plasmons radiatifs. L'existence des plasmons étant liée aux propriétés diélectriques du milieu dans lequel ils existent, les matériaux utilisés vont donc modifier les propriétés de luminescence. L'utilisation de surfaces à propriétés plasmoniques est d'ailleurs requise pour observer une luminescence sous pointe (or, argent, platine, et tungstène métallisé pour la pointe).

Luminescence de molécules en surface ?

Un moyen utilisé pour discriminer la luminescence des molécules de l'émission des plasmons, est de réaliser une analyse spectrale de la lumière émise. Néanmoins, ces deux fréquences d'émission peuvent être assez proches (dans le visible).

Les premières études de luminescence de molécules ont été réalisées par Berndt sur des fullerènes C_{60} sublimés sur Au<110>⁴⁶. Une cartographie de photons est enregistrée simultanément

42. A.O. GUSEV et al. *Adv. Mater.*, **12**, 633–635, 2000.

43. R. BERNDT et al. *Phys. Rev. B*, **48**, 115002(5), 1993.

44. S. DIVITT et al. *Optics Express*, **21**, 27452–27459, 2013.

45. T-Z. HAN et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 115002, 2009.

46. R. BERNDT et al. *Science*, **262**, 1425–1427, 1993.

ment à une image topographique habituelle STM. Une augmentation de signal est ainsi observée lorsque la pointe se trouve sur le dessus d'une molécule isolée. Les auteurs en déduisent dans un premier temps que cette modification est liée au couplage des molécules avec les plasmons. Néanmoins, il semble plutôt que les fullerènes modifient seulement localement les variations spatiales du plasmon sans émettre elles-mêmes. Pourtant quelques années plus tard, un autre groupe réalise une analyse spectrale du signal émis pour des fullerènes sur Au<111>. Deux pics sont alors mis en évidence : un correspondant à la résonance plasmon de l'or et un autre correspondant à la longueur d'onde d'émission des C_{60} en solution⁴⁷.

Dans le but d'enregistrer enfin la luminescence intrinsèque des fullerènes, le groupe de Schneider les évapore sous forme de nanocristaux sur une fine couche de NaCl sur Au<111>⁴⁸. Cette couche isolante a pour but de découpler électroniquement les molécules de fullerène de la surface métallique, notamment pour limiter les transferts de charge de type Dexter. Le signal observé comporte un pic structuré dont les positions en énergie correspondent à différents niveaux vibrationnels et électroniques de désexcitation par fluorescence et phosphorescence. Les données utilisées pour effectuer la comparaison sont issues de la littérature et ont été obtenues en solution et sur le massif suite à des excitations optiques. La couche de découplage semble donc efficace, et les forces intermoléculaires au sein des nanocristaux de fullerène peu importantes. Mais un peu plus tard, le même groupe remet en question cette interprétation suite à de nouvelles études sur des nanocristaux mélangeant C_{60} et C_{70} . Finalement, les structures observées sur les spectres obtenus lors des premières études semblent être liées aux plasmons de surface supportés par la pointe en platine irridium, coupée mécaniquement, et de forme mal définie et instable.^{49,50}

Ces exemples ont ainsi permis de montrer que l'interprétation de la luminescence dans une jonction tunnel n'est pas toujours immédiate. La luminescence sous pointe STM est un phénomène complexe où effets plasmoniques et moléculaires se côtoient. En pratique il existe peu d'expériences mettant réellement en évidence un signal de fluorescence intrinsèque des molécules, notamment lorsque celles-ci sont directement adsorbées ou déposées en surface. Dans la plupart des expériences, les contrastes ou décalages en fréquence observés sont majoritairement dus à des variations locales de l'émission des plasmons par la présence des adsorbats⁵¹ (voir figure 1.15). La proximité immédiate avec la surface métallique, impliquant des voies de relaxation électroniques ou vibroniques supplémentaires (transferts de Dexter et de Förster par exemple), rend ainsi difficile la mise en évidence d'une fluorescence moléculaire intrinsèque.

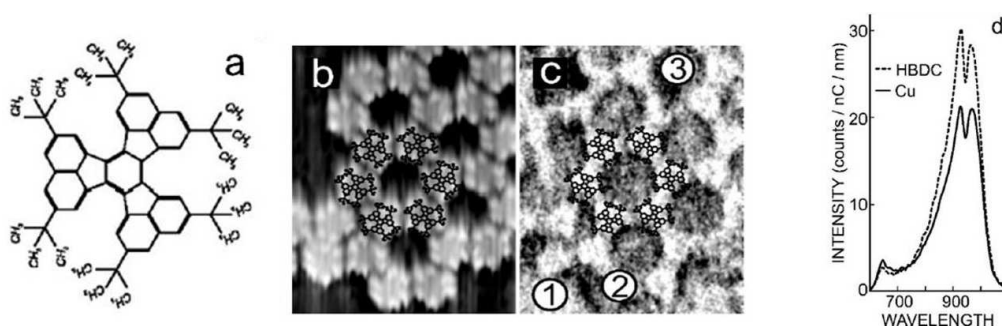


Figure 1.15 — (a). Molécule HBDC utilisée. Malgré la haute résolution sur la topographie STM (b) et la cartographie de photons (c) associée, le signal détecté semble être uniquement lié aux plasmons de surface de la jonction (d). Sur ce spectre sont comparées l'émission obtenue sur la surface de cuivre et sur une zone avec HBDC.⁵¹

47. K. SAKAMOTO et al. *Surface Science*, **502-503**, 149–155, 2002.

48. E. CAVAR et al. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 196102(4), 2005.

49. F. ROSSEL et al. *Optics Express*, **17**, 2714–2721, 2009.

50. F. ROSSEL et al. *Surface Science Reports*, **65**, 129–144, 2010.

51. G. HOFFMANN et al. *Phys. Rev. B*, **65**, 212107(4), 2002.

Techniques de découplage

Le point clé se situant au niveau du découplage électronique avec le substrat métallique, différentes techniques de découplage ont été développées :

1. Insertion d'une fine couche d'isolant :

a). Alumine :

A partir de dérivés de porphyrine déposés sur un film d'alumine d'environ 0,5 nm d'épaisseur sur NiAl<110>⁵², une signature de niveaux vibrationnels est obtenue. Selon la zone sondée sur une molécule, les spectres de luminescence diffèrent. Cet effet peut être expliqué par des conformations géométriques différentes adoptées par la molécule, à cause des hétérogénéités de la couche sous-jacente. L'influence de la pointe sur le signal émis a été vérifiée à l'aide de trois pointes différentes sur la même molécule (voir figure 1.16). Le signal total, substrat + molécule, est bien dépendant de leur forme mais celui du substrat également. Ainsi, en faisant la soustraction des deux, les auteurs montrent qu'ils peuvent obtenir la signature intrinsèque de la molécule sondée. En effet, ils retrouvent des positions caractéristiques en énergie de certains pics, seule leur intensité fluctue avec la pointe utilisée. Le même phénomène a été observé pour d'autres molécules espacées du substrat de la même façon⁵³.

b). KCl :

Des nano-cristaux de pentacène ont également été étudiés sur une couche isolante de KCl sur Cu<111>, Ag<111> et Au<111>⁵⁴. Ces études mettent en évidence que pour des couches d'épaisseur inférieure à 1.5 nm, le signal obtenu est uniquement plasmonique. Quant à la luminescence observée, elle correspond à la signature excitonique d'un cristal de pentacène massif ce qui laisse penser à un fort couplage intermoléculaire des fluorophores.

2. Plusieurs monocouches moléculaires sous jacentes :

En découplant des émetteurs fluorescents par l'intermédiaire de plusieurs couches moléculaires sous-jacentes, différentes études ont mis en évidence des phénomènes de luminescence moléculaire^{55,56}. Dans le cas présenté figure 1.17, plus le taux de couverture des molécules

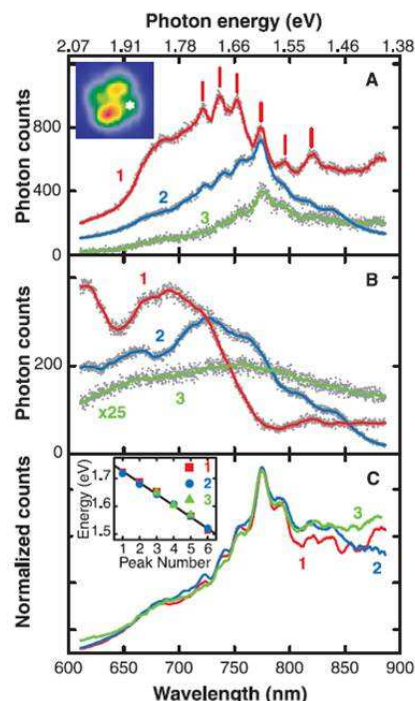


Figure 1.16 — Porphyrines sur NiAl. Trois pointes différentes (courbes 1,2,3) ont été utilisées pour vérifier l'impact de celle-ci sur le signal obtenu. On peut voir que le spectre obtenu est effectivement différent (a) mais il l'est également sur la réponse spectrale de la surface nue (b). En faisant la soustraction des deux spectres (a)-(b), ils obtiennent un spectre comportant certains pics donc la position en énergie est constante selon les pointes utilisées (c)⁵².

52. X.H. QIU et al. *Science*, **299**, 542–546, 2003.

53. S.W. WU et al. *Phys. Rev. B*, **77**, 205430(5), 2008.

54. A. KABAKCHIEV et al. *Chem.Phys.Chem*, **11**, 3412–3416, 2010.

55. Z.C. DONG et al. *P.R.L.*, **92**, 086801(4), 2004.

56. X-L. GUO et al. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 969–971, 2004.

déposées augmente, plus le signal de fluorescence est décorrélié du signal plasmonique. Il faut notamment attendre jusqu'à 6 monocouches pour que deux pics de fluorescence émergent de l'ensemble. Une double couche de molécules ptcda sur or semble également suffisante pour permettre l'excitation de niveaux moléculaires, une monocouche ne donnant lieu à aucune émission sur un substrat d'argent⁵⁷.

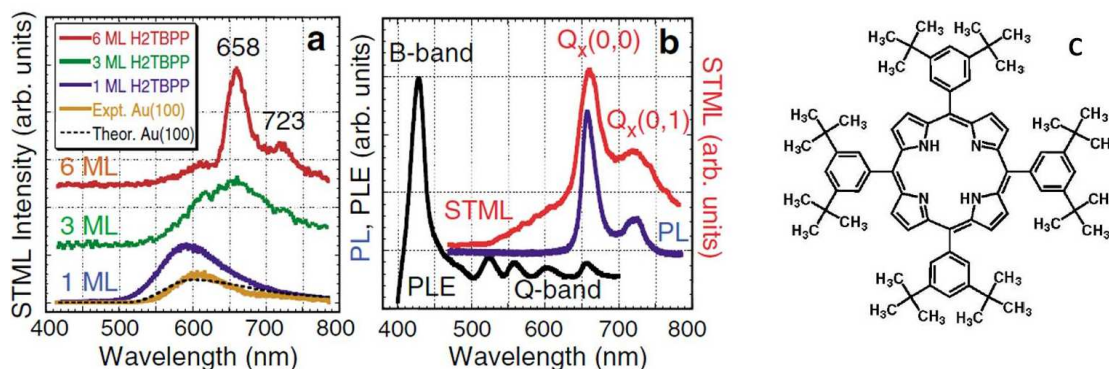


Figure 1.17 – Expérience de découplage utilisant un unique type de molécules⁵⁵. (a). Evolution spectrale de la luminescence avec le nombre de couches espaceuses sous-jacentes. (b). Comparaison des spectres d'extinction en solution (PLE), d'émission photo-induite (PL) et électro-induite (STML). (c). schéma de la molécule utilisée.

Une manière assez originale de mettre en évidence la nécessité de découpler électroniquement fluorophore et parties métalliques (surface et pointe), a été utilisée récemment dans l'équipe de G. Schull⁵⁸. Un brin de polymère polythiophène déposé sur une surface d'or est accroché par contact au bout de la pointe du microscope à effet tunnel. En éloignant doucement la pointe de la surface, le polymère reste ainsi en contact avec les deux électrodes mais la partie intermédiaire du brin est libre et découplée des deux électrodes par l'intermédiaire d'un certain nombre d'entités monomères. Les entités intermédiaires peuvent donc émettre de la luminescence.

3. Fluorophore sur « trépied » de découplage :

Récemment une porphyrine sur base tripodale a été étudiée sur Au<111>⁵⁹ (figure 1.18). Le trépied sur lequel est située l'entité fluorescente permet de l'éloigner de la surface mais également de rigidifier l'ensemble, afin que le moment de transition dipolaire soit aligné avec celui de la jonction tunnel. Ceci a pour objectif d'optimiser le couplage avec les plasmons localisés dans la jonction. La molécule possède une longueur totale de 3.1 nm dont près de la moitié (1.5 nm) sert à espacer l'entité active. Le spectre d'absorption de l'ensemble n'est pas modifié et correspond à celui de la porphyrine seule, en solution. Malgré quelques difficultés d'organisation en surface (certaines molécules se mettant à plat directement sur la surface), un spectre de luminescence composé de deux pics correspon-



Figure 1.18 – Molécule de porphyrine sur base tripodale⁵⁹.

57. I.I. RZEZNICKA et al. *Surf. Science*, **605**, 2032–2037, 2011.

58. G. REECHT et al. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 047403(5), 2014.

59. S-E. ZHU et al. *J.A.C.S.*, **135**, 15794–15799, 2013.

dant aux émissions du fluorophore (660 et 726 nm) a été observé.

Ainsi, lorsque toutes les conditions sont réunies (pointe, alignement des niveaux d'énergie de la molécule avec ceux de la jonction, découplage suffisant avec la surface mais aussi au sein de la monocouche (interactions inter-moléculaires)), il devient possible de sonder des niveaux vibrationnels via l'injection d'électrons tunnels. Malgré tout, l'influence plasmonique est toujours présente.

Dans toutes ces expériences, l'énergie du signal recueilli est toujours inférieure à celle des électrons injectés tel que nous l'avons présenté en introduction de cette partie. Il existe néanmoins quelques cas dit d'« up-conversion » où le signal recueilli est d'énergie supérieure à celle des électrons tunnels injectés, via la tension appliquée à la jonction^{60–62}. De nouveau, ces processus sont assistés par des modes plasmoniques de surface. Des expériences menées dans le groupe de Berndt ont montré qu'il était possible d'enregistrer la signature optique d'une molécule directement fixée à la pointe du STM, et donc ne subissant pas le passage d'électrons tunnels⁶³. Cette observation confirme bien l'importance des interactions incessantes entre les niveaux vibroniques moléculaires et les modes de plasmons de surface excités dans ce type de caractérisation⁶⁴.

- * La majorité des expériences de luminescence sous pointe sont réalisées sous ultra-vide voire à très basse température lorsqu'il s'agit de sonder les niveaux excités de molécules en surface. Peu d'expériences se réalisent à la pression atmosphérique, et le sont plus généralement à l'air. Néanmoins, des travaux réalisés par K. Perronet ont permis de montrer qu'il est également possible de les conduire à l'interface liquide/solide⁶⁵. L'indice du solvant dans lequel baigne la pointe impliquant un léger décalage vers le rouge des résonances observées.
- * Récemment, de la luminescence sous pointe STM a été observée sur des mono-feuillets de graphène déposés sur ITO. La luminescence n'est observée qu'au delà d'un certain seuil de tension. Il semble en effet que sous certaines conditions, le graphène peut présenter des modes plasmoniques de surface⁶⁶. Très récemment des études de STL ont été menées sur des couches de phtalocyanines déposées sur graphène épitaxié sur Rubidium⁶⁷. Néanmoins, la luminescence intrinsèque des molécules n'apparaît qu'à partir de la troisième couche moléculaire. Ces résultats montrent que la couche de graphène ne modifie pas particulièrement les interactions molécules/surface métallique.
- * L'émission de lumière étant bien souvent difficile à interpréter ou du moins à comprendre en terme des différents états moléculaires mis en jeu, un récent développement est apparu : le IR-STM pour Infra-Red spectroscopy by STM. Il s'agit de sonder les vibrations des molécules en les couplant avec un laser infra-rouge pendant que la pointe balaye la surface.⁶⁸

1.3. Conclusion

Toutes ces études ont permis de mettre en évidence qu'un émetteur à proximité d'une surface était fortement perturbé par cette dernière. Les phénomènes d'interface restent assez difficiles à comprendre car de nombreux mécanismes peuvent intervenir dans une émission de lumière. Ainsi, sous excitation lumineuse ou électronique, il est possible que :

-
- 60. T. UEMURA et al. *Chem. Phys. Lett.*, **448**, 232–236, 2007.
 - 61. T. UEMURA et al. *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1050–1053, 2008.
 - 62. Z.C. DONG et al. *Nature Photonics*, **4**, 50–54, 2010.
 - 63. N.L. SCHNEIDER et al. *Phys. Rev. B*, **86**, 035445(4), 2012.
 - 64. K. MIWA et al. *J.Phys. :Cond.Matter*, **26**, 222001(10), 2014.
 - 65. K. PERRONET et al. *Phys. Rev. B*, **67**, 153402–153405, 2003.
 - 66. R. BEAMS et al. *Nanotechnology*, **25**, 055206(5), 2014.
 - 67. F. GENG et al. *J. Lumines.*, **In press**, , 2014.
 - 68. I.V. PECHENEZHSKIY et al. *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 126101(5), 2013.

1. La molécule absorbe directement le photon ce qui induit le passage d'électrons de l'état fondamental (HOMO) vers un état excité (LUMO). Puis la désexcitation de son cortège électronique peut se faire soit :
 - radiativement par émission d'un photon
 - ou non radiativement par création de paires électron-trou avec ses voisins ou avec la surface, ou même directement avec le massif. Etant donné la proximité avec la surface métallique, la relaxation de la molécule peut entraîner l'excitation de modes de plasmons.
2. Dans le cas de couplage avec un mode de plasmon, celui-ci peut lui même se recombinaison de manière radiative ou non, et impliquer par ailleurs le couplage avec d'autres modes plasmoniques ou encore avec les phonons de surface.
3. Mais, la surface elle-même peut absorber majoritairement le rayonnement. Dans ce cas, des modes plasmoniques radiatifs peuvent de nouveau exister ainsi que d'autres phénomènes non radiatifs via des transitions interbandes ou intrabandes, et par couplage avec les phonons (chaleur),...

Dans cette partie, les problèmes d'interactions molécules-surface ont été majoritairement abordés. Mais nous travaillons avec des systèmes moléculaires organisés en monocouches. Dans ces conditions, la proximité entre molécules est importante ce qui implique que les interactions molécule-molécule sont également à considérer. Ces dernières peuvent en effet influencer très fortement la relaxation radiative. L'exemple typique étant le transfert résonant de Förster qui s'exerce jusqu'à plusieurs nanomètres. Néanmoins, il ne faut pas négliger les transferts de type Dexter.

Nous avons parlé ici de relaxation radiative. On peut traiter de la même façon, le cas de relaxations non radiatives spécifiques telles que les changements de conformation photo-induits. Dans le cadre de ma thèse, je me suis plus particulièrement intéressée à la photo-isomérisation d'azobenzènes. Dans ce cas, l'absorption d'énergie lumineuse provoque un mouvement de certaines liaisons π et mène à une rotation ou une inversion^{69,70} de certains groupements atomiques (voir figure 1.19). Ces systèmes existent ainsi sous deux formes isomères stables se différenciant par un arrangement géométrique différent. Ce « dipôle oscillant » est dans notre cas en situation d'adsorbat dans des systèmes auto-assemblés. Il se trouve donc à des distances de la surface similaires à celles présentées ici. Mais la proximité entre adsorbats voisins qui, en plus de soulever la question de transferts d'énergie éventuels, pose également le problème de l'encombrement stérique. La présentation des systèmes auto-assemblés thiolés fait l'objet du chapitre suivant.

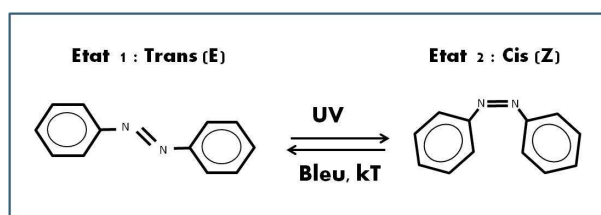


Figure 1.19 – La molécule d'azobenzène peut changer de conformation sous excitation lumineuse. Une illumination dans l'ultra-violet (U.V.) induit une isomérisation *trans* → *cis*. La molécule retourne à son état initial par éclaircissement à une autre longueur d'onde, soit par activation thermique (kT).

69. H. RAU. *J. of Photochem.*, **26**, 221–225, 1984.

70. H. RAU et al. *J.A.C.S.*, **104**, 1616–1620, 1982.

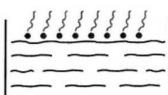
2. Monocouches organiques auto-assemblées (SAMs)

CONTENU

2.1 Monocouches auto-assemblées d'alcane thioles	40
2.1.1 Formation de la SAM	41
2.1.2 Structures des réseaux moléculaires	43
2.1.3 Interface Soufre-Or	49
2.1.4 Influence du groupement terminal	51
2.1.5 Thiols aromatiques	52
2.2 Monocouches auto-assemblées bi-fonctionnelles	55
2.2.1 SAMs mixtes	55
2.2.2 Dérivés disulfures	59
2.2.3 Mélange de dérivés thiolés aromatiques et aliphatiques	61
2.3 Conclusion	63

Zisman, en 1946, est à l'origine des premières couches dites auto-assemblées en utilisant des couches de Langmuir (phase liquide). Des molécules amphiphiles interagissent avec le liquide via leur extrémité hydrophile (dans le cas de l'eau comme liquide) et présentent à l'opposé de la surface, leur extrémité hydrophobe. Lorsque ces couches sont transférées sur des surfaces solides, nous parlons alors de couches de Langmuir-Blodgett. Des systèmes multi-couches peuvent être réalisés en immergeant successivement la surface dans les solutions appropriées (figure 2.1⁷¹).

Films de Langmuir
Molécules amphiphiles à l'interface liquide/gaz



Monocouches auto-assemblées
Immersion d'un substrat propre dans une solution

Films de Langmuir-Blodgett
Films de Langmuir transférés sur un substrat solide

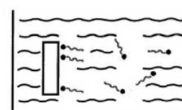
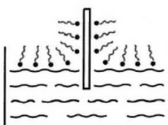


Figure 2.1 – Techniques de formation des couches organiques en phase liquide⁷¹.

71. F. SCHREIBER. *Progress in Surface Science*, **65**, 151–257, 2000.

La formation de monocouches auto-assemblées spontanément (Self-Assembled Monolayers) est très répandue étant donné leur facilité de préparation. Il est possible de les créer en phase gazeuse ou par simple immersion du substrat dans une solution comportant les molécules d'intérêt. Si la mise en œuvre du protocole expérimental est assez simple, les conditions pour obtenir une couche très bien organisée peuvent être assez complexes à identifier, et varient notamment avec les entités utilisées. D'une manière générale, il est considéré que nous nous plaçons dans le cas de SAMs lorsque la molécule utilisée possède une forte affinité avec le substrat. Alors, une liaison chimique de type covalente peut se former. Cette forte adsorption en surface implique notamment une grande stabilité dans le temps de ce genre de monocouches, alors qualifiées de monocouches chimisorbées. L'entité chimique à l'origine de la formation de ce type de système, et que nous avons précédemment appelée une « brique moléculaire » dans le cas général, peut alors être décomposée en trois parties (voir figure 2.2) :

1. un groupement de « tête » qui s'adsorbe en surface
2. une chaîne de séparation
3. un groupement terminal

La fonctionnalisation du groupement terminal permet d'adapter les propriétés de la surface à l'interface SAM/air, et peut également servir de support pour une éventuelle couche additionnelle. Les alcanes thiols sur Au<111> (voir encadré « reconstruction de l'or et défauts » en page 46) sont un exemple de ce type de monocouches chimisorbées (figure 2.2 à droite) et font l'objet de la première partie de ce chapitre. La deuxième partie étant consacrée à des SAMs, toujours chimisorbées, mais incluant deux types de dérivés thiolés.

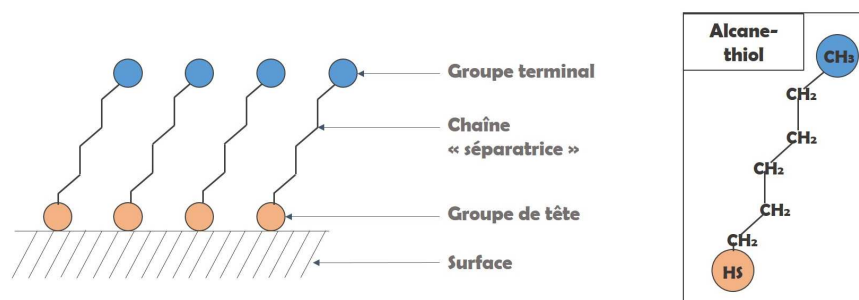


Figure 2.2 – Représentation générique d'une entité possédant la capacité de s'auto-assembler en surface. A droite : structure d'une molécule d'alcane thiol apte à former des SAMs sur or.

2.1. Monocouches auto-assemblées d'alcanes thiols

Dans le cas particulier de l'alcane thiol non fonctionnalisé, les trois parties constituant la molécule sont (rappel figure 2.2) :

1. le groupe de tête est un atome de soufre ;
2. la chaîne de séparation est constituée d'une succession de groupements méthylènes CH_2 (chaîne aliphatique) ;
3. le groupement terminal est un simple méthyle : CH_3 .

Lorsque le terme de thiol fonctionnalisé est utilisé dans cette partie, cela signifie que le groupement terminal n'est plus simplement un méthyle.

2.1.1 Formation de la SAM

Qualité de la surface

La propreté, la qualité et l'état cristallin de la surface utilisée sont des paramètres qui peuvent influencer la formation de la monocouche moléculaire⁷². On peut rencontrer indifféremment des études menées sur monocristaux orientés $\langle 111 \rangle$ ou couches d'or épitaxiées. Dans ce dernier cas, les conditions d'évaporation peuvent amener différentes qualités de surface, ce qui peut rendre certaines comparaisons entre études difficiles, notamment en terme de cinétique de la formation de la monocouche ou en taille des domaines formés par les molécules.

Préparation de la monocouche

La manière la plus courante de préparation est tout simplement une immersion de la surface propre dans une solution diluée de thiols. L'éthanol semble être le solvant le plus couramment utilisé, même si l'on peut rencontrer des études dans l'hexane ou le dichlorométhane par exemple. La concentration de la solution a un impact sur la rapidité de formation de la couche en surface. Typiquement des concentrations de l'ordre du milli-molaire sont utilisées pour une durée d'incubation de la dizaine d'heures.

La nature de l'adsorbat (longueur de la chaîne⁷², thiol fonctionnalisé ou non), la polarité et la viscosité du solvant^{73,74}, la température de la solution lors de l'immersion^{75,76}, la concentration en oxygène ainsi que l'humidité (dans le cas de thiols terminés par $R = OH$) peuvent influencer les vitesses de formation et la qualité des couches formées. Des caractérisations d'angles de contact (mouillage) ou de spectroscopie Infra-Rouge (IR) n'observent pas de différences sur les structures formées pour des temps d'incubations supérieurs à la dizaine de jours. Pourtant des analyses de voltamétrie cyclique ou de STM mettent en évidence des évolutions pour des temps longs d'incubation (7 à 10 jours) à de faibles concentrations⁷⁷.

Cinétique d'adsorption

Quelle que soit la méthode de préparation (phase liquide ou phase gazeuse), des couches complètes d'alcane thiol non fonctionnalisés peuvent être obtenues en quelques minutes, mais la réorganisation des molécules en surface se fait à une échelle de temps plus importante⁷⁸. La formation d'une SAM se fait essentiellement en deux étapes⁷⁹ (voir figure 2.3) :

- 1. la première étape** correspond à la chimisorption de la tête suivie assez rapidement par le redressement des chaînes. Ainsi en quelques minutes, la hauteur de la monocouche et l'angle de contact mesuré correspondent à peu près à 80 – 90% de leurs valeurs maximales.
- 2. la seconde étape** est beaucoup plus lente, il s'agit de la phase de cristallisation avec redressement du groupe terminal. Cette phase s'effectue sur plusieurs heures voire plusieurs jours (selon la fonctionnalisation du groupement terminal, ou le remplacement de la chaîne aliphatique simple par un groupement aromatique par exemple). Cette cinétique est plus rapide pour des chaînes longues (9C), et pour des chaînes sans substituants stériquement encombrants⁸⁰.

72. S. XU et al. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5002–5012, 1998.

73. R. YAMADA et al. *Langmuir*, **14**, 855–861, 1998.

74. R. POOL et al. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10201–10212, 2007.

75. A.H.A. MAMUN et al. *Surf. Science*, **606**, 664–669, 2012.

76. M. KAWASAKI et al. *Langmuir*, **16**, 1719–1728, 2000.

77. J.C. LOVE et al. *Chem. Rev.*, **105**, 1103–1169, 2005.

78. F. SCHREIBER et al. *Phys. Rev. B*, **57**, 12476–12481, 1998.

79. C.D. BAIN et al. *J.A.C.S.*, **111**, 321–335, 1989.

80. S.D. EVANS et al. *J.A.C.S.*, **113**, 4121–4131, 1991.

Bien que peu mentionné, il serait possible de rajouter une troisième phase d'évolution après la formation de la monocouche en surface. En effet, certaines études ont montré des modifications structurales et d'élasticité de la monocouche au bout de plusieurs jours pour des longues chaînes (supérieures à 16 méthylènes)^{81,82}.

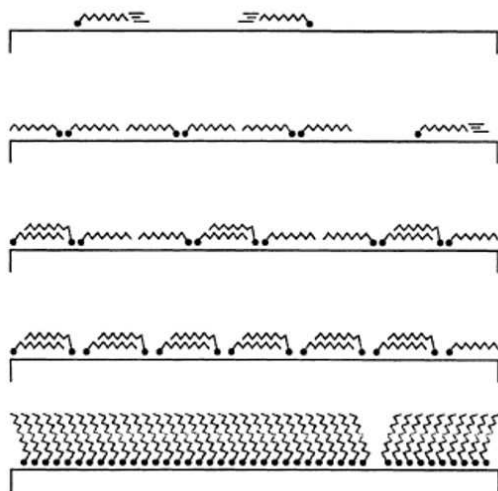


Figure 2.3 — Représentation de l'adsorption des alcanes thiols en surface⁷⁸. Au départ, peu de molécules sont en surface et se chimisorbent via leur « groupe de tête ». Au fur et à mesure que le nombre de molécules augmente, les chaînes se redressent. Ces différentes phases représentent également différents taux de couverture de la surface pour lesquels différents types d'arrangement structuraux (réseaux) sont observés (voir partie suivante 2.1.2).

Stabilité et désorption

La désorption complète avec perte de l'atome de soufre, par dégradation de la liaison S-Au, a lieu vers 200°C même si des modifications irréversibles arrivent dès chauffage à 100°C^{71,83} (voir figure 2.4). Pour des éclaircissements dans l'UV lointain (193 nm⁸⁴) une oxydation de la liaison soufre est mise en évidence. Celle-ci est également effective pour de faibles temps d'illumination (15 – 40 min) à des puissances très réduites (1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) sous une lampe Hg/Ar (variant de 150 à 400 nm)⁸⁵. Le thiol semble ainsi s'oxyder en une forme sulfonate. Cette oxydation serait liée à la production d'ozone par la photolyse ultra-violette du dioxygène sous UV. Ce processus de photo-oxydation, se réduisant avec l'augmentation du nombre de carbones dans la chaîne, peut aussi être accentué par la scission du lien C – S. Ces informations sont entre autre issues de la revue de Love et Whitesides datée de 2005⁷⁷.

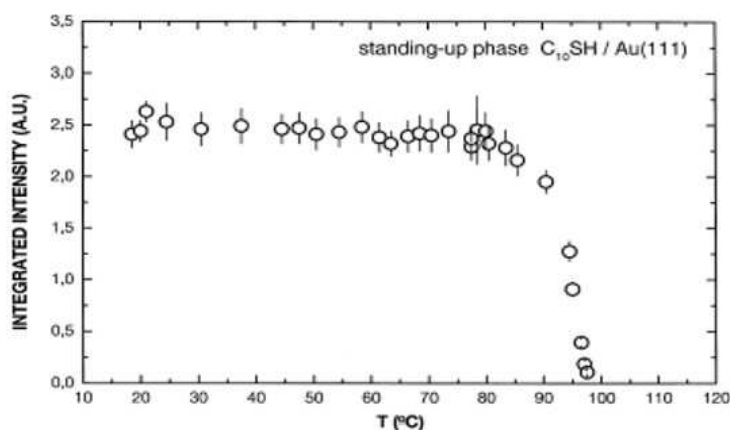


Figure 2.4 — Evolution de l'intensité du pic de diffraction de la structure hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° en fonction de la température⁷¹. Aux environ de 100°, une transition de phase a lieu - mesure de Grazing Incidence X-Ray Diffraction.

81. E. BARRENA et al. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9797–9802, 1999.

82. J. NOH et al. *Langmuir*, **18**, 1953–1956, 2002.

83. R.G. NUZZO et al. *J.A.C.S.*, **109**, 733–740, 1987.

84. J. HUAND et al. *J.A.C.S.*, **115**, 3342–3343, 1993.

85. R.D. ENGLISH et al. *Anal. Chem.*, **72**, 5973–5980, 2000.

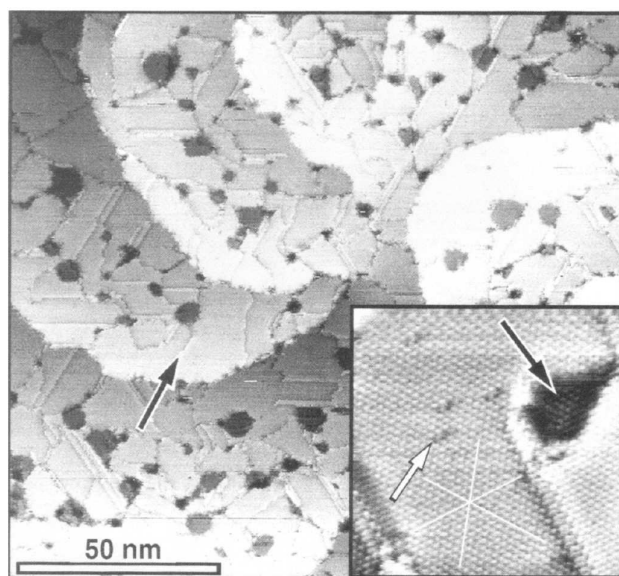
2.1.2 Structures des réseaux moléculaires

On peut comprendre que la structure moléculaire est dictée dans un premier temps par l'arrangement adopté par les atomes de soufre à la surface. Néanmoins, les interactions entre molécules voisines (forces de Van der Waals dans le cas de chaînes aliphatiques) vont influencer l'arrangement des molécules. Dans le cas des alcanes thiols sur or on peut distinguer plusieurs types d'organisations, liés essentiellement au nombre de molécules en surface. Ainsi, il est admis de parler de taux de couverture haut (couche complète) et faible (couche partielle), sachant qu'entre ces deux cas limites, une variété de structures a pu être observée.

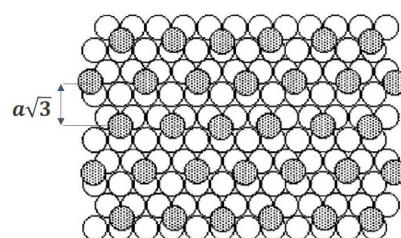
Phases de couverture complète

Dans cette phase, la surface est entièrement couverte de molécules. Celles-ci se trouvent quasi-perpendiculaires à la surface afin de maximiser les interactions de Van der Waals auxquelles elles sont soumises. Les structures bidimensionnelles utilisées pour décrire l'organisation des différentes phases observées, correspondent à la structure projetée dans le plan de la surface. C'est ainsi que sont définis les paramètres de maille notamment.

Les premières études de diffraction mettent en évidence une structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ hexagonale (image STM en figure 2.1.2⁸⁶). Cette notation correspond à l'adsorption d'une molécule tous les $a\sqrt{3}$, où $a = 2.88 \text{ \AA}$ est la distance inter-atomique de l'or. $R30^\circ$ représente l'invariance par rotation qui est ici de 30° (réseau hexagonal). Dans cette formation, les molécules sont espacées d'environ 5 \AA , ce qui implique une surface par molécule de 21.6 \AA^2 .



(a) Images STM à grande échelle ($150 \times 150 \text{ nm}^2$) d'une SAM de dodecane-thiol (12 méthylènes) : on peut y voir de grands domaines séparés par des joints de grains mis en évidence par une flèche noire. L'encadré montre un agrandissement à haute résolution ($17 \times 17 \text{ nm}^2$) sur lequel la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ est visible. La flèche blanche pointe des défauts d'organisation et la flèche noire la continuité du réseau dans une lacune de la surface⁸⁶.



(b) Modèle de l'adsorption des alcanes thiols sur $\text{Au}\langle 111 \rangle$: les cercles blancs représentent les atomes d'or alors que les cercles grisés représentent les atomes de soufre, et par extension la position des molécules thiolées. La distance entre deux atomes de soufres est $a\sqrt{3}$ où $a = 2,88 \text{ \AA}$ est la distance entre deux atomes d'or. Schéma adapté de la revue d'Ulman¹⁰².

Figure 2.5 – Image STM et représentation du modèle de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

Un peu plus tard, une autre structure a été découverte, aussi bien en microscopie à effet

86. C. SCHÖNENBERGER et al. *J. Phys. Chem.*, **99**, 3259–3271, 1995.

tunnel⁸⁷ que par des techniques d'ensemble⁸⁸. Il s'agit d'une structure construite à partir de l'arrangement $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ précédemment évoqué. La maille est cette fois-ci rectangulaire et possède des dimensions quatre fois plus larges que la précédente : environ $10 \text{ \AA} \times 8.6 \text{ \AA}$ (voir figure 2.6). Elle contient ainsi quatre molécules de deux types différents, c'est-à-dire non équivalentes. Sa notation est généralement $c(4 \times 2)$ car c'est la première utilisée. Il s'agit donc d'une maille rectangulaire centrée c telle que les 4 et 2 sont des simplifications de $4\sqrt{3}$ et $2\sqrt{3}$ avec pour rappel, un espace de $a\sqrt{3}$ entre deux alcanes thiols dans la structure hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Néanmoins, on peut également rencontrer une autre notation correspondant à la cellule primitive, $3 \times 2\sqrt{3}$. Cette sur-structure $c(4 \times 2)$ a été observée pour différentes longueurs de chaîne et il semble qu'elle soit énergétiquement plus favorable que la structure initialement découverte $((\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ)$ puisqu'elle existe notamment à différents taux de couverture de la surface. Des images STM de haute qualité ont pu mettre en évidence l'existence d'un contraste différent sur certains domaines et qui peut donc donner l'impression, au premier abord, de l'existence de différentes structures (voir figure 2.6)⁸⁹. Mais celles-ci sont en réalité des variations d'apparence de la structure $c(4 \times 2)$ puisqu'elles peuvent être décrites par la même maille. Ce type de contraste a également été observé sur nos composés azos thiolés auto-assemblés (résultats STM sur « SAMs d'azobenzènes chimisorbées », page 146).

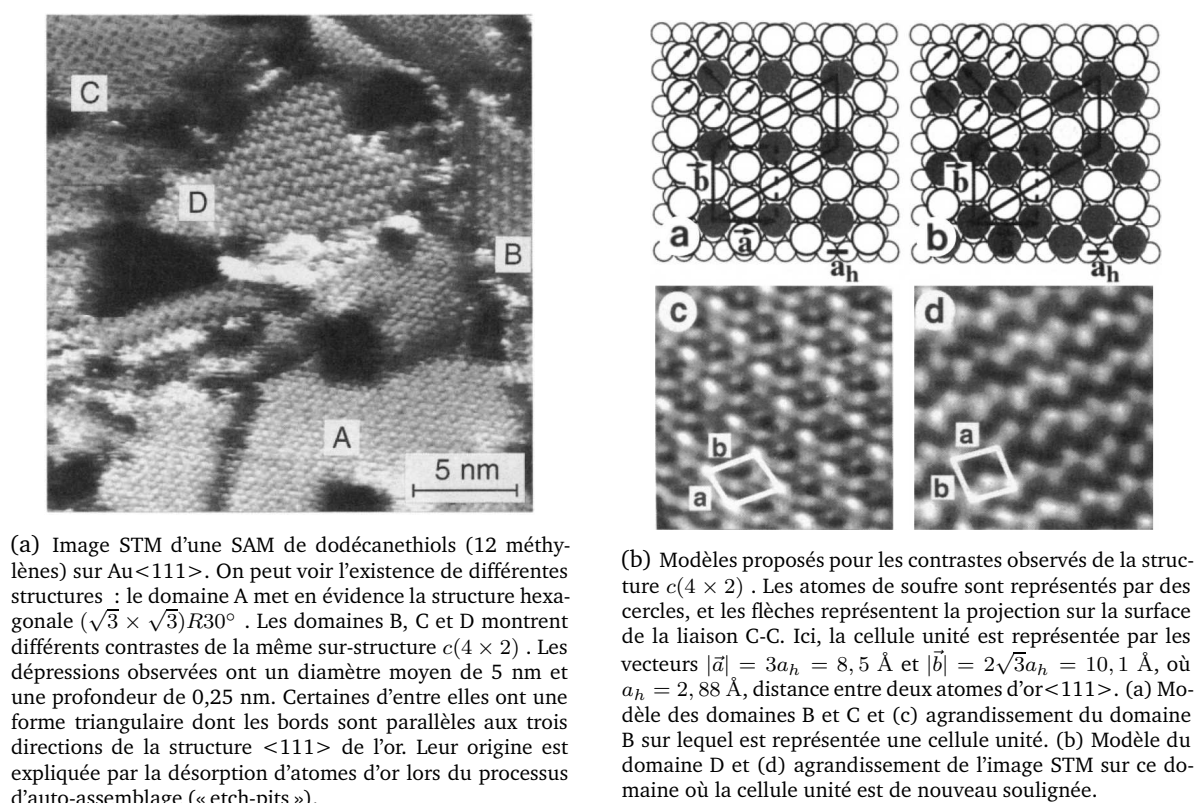


Figure 2.6 – Image STM et représentation des modèles de la structure $c(4 \times 2)$ selon le contraste observé sous pointe⁸⁹.

✱ La revue de Schreiber⁷¹ discute du problème de l'interprétation de cette structure $c(4 \times 2)$ en détail en prenant en compte les limites de sensibilité et les échelles de mesures des différentes techniques expérimentales utilisées. Cette sur-structure $c(4 \times 2)$ a été à l'origine de différentes controverses. Tout d'abord, il a été assez difficile de comprendre l'origine de la

87. G.E. POIRIER et al. *Langmuir*, **10**, 2853–2856, 1994.

88. N. CAMILLONE et al. *J. Chem. Phys.*, **98**, 3503–3511, 1993.

89. E. DELAMARCHE et al. *Langmuir*, **10**, 2869–2871, 1994.

non-équivalence des molécules constituant la maille élémentaire. Ainsi, par exemple, le débat concernant la possible dimérisation du soufre lors de l'adsorption a été relancé. Il semble néanmoins que la non-équivalence proviendrait à la fois d'adsorption sur des sites différents de l'or et d'orientations différentes adoptées par les chaînes alcanes^{90–92}.

Phases de faible taux de couverture

Dès l'immersion de l'échantillon en solution ou dès le début du dépôt des molécules sous vide, un certain nombre de molécules vient recouvrir la surface. Néanmoins, nous ne sommes pas encore dans le cas où la surface est saturée de molécules comme au cas précédent. Ainsi, dans le cas de taux de couverture incomplets, de nombreuses structures ont été observées notamment en microscopie à effet tunnel sous vide. Il ne s'agit pas ici de faire la zoologie de toutes ces différentes phases^{93,94}, dont certaines semblent plus courantes que d'autres (pour plus d'informations sur l'évolution des phases en STM, se référer à la revue de Schreiber et aux références associées⁷¹). Nous présenterons essentiellement la toute première phase, lorsque les molécules entrent en contact avec la surface. Elles ne sont alors que physisorbées et adoptent une position « à plat » sur la surface, ou encore appelée « allongée » (lying-down). Cette phase ne dure évidemment que très peu de temps, et pour pouvoir l'observer différentes astuces expérimentales ont été développées :

- réaliser une désorption thermique d'une couche complète⁹⁵. Petit à petit, le taux d'occupation des molécules en surface diminue, ce qui permet d'observer l'évolution de leur organisation.
- utiliser des concentrations extrêmement diluées de manière à augmenter l'échelle de temps nécessaire aux molécules pour adopter la configuration « debout »⁹⁶ d'une couche complète.

Cette phase présente une structure à bandes où le zig-zag des liaisons C-C-C de la chaîne aliphatique est parallèle au substrat. Une cellule élémentaire notée $p = m\sqrt{3}$ a d'abord été observée⁹⁵ (voir figure 2.7). Le paramètre m varie avec la longueur de la chaîne, ce qui semble cohérent avec le fait que les molécules sont à plat. m augmente ainsi de $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$ par groupe méthylène supplémentaire⁹⁷. Ces formations allongées sont peut-être issues d'une interaction entre soufres, puisque la distance trouvée entre groupes de tête de molécules voisines est proche de celle d'un lien disulfure S-S ($2,2 \text{ \AA}$). Entre le moment initial de cette phase allongée, sensible à la reconstruction de la surface d'or⁹⁸, et le moment où la couche est quasi-complète, il existe de nombreuses phases. La sur-structure $c(4 \times 2)$ succède assez rapidement à ces phases initiales allongées.

✱ Il est à noter que des méthodes de préparation légèrement différentes impliquent la présence de deux réseaux assez proches pour cette phase initiale « allongée ». Néanmoins, dans les deux cas, la surface occupée par la molécule reste identique⁹⁴.

90. H. GRÖNBECK et al. *J.A.C.S.*, **122**, 3989–3842, 2000.

91. Y. YOURDSHAHYAN et al. *Phys. Rev. B*, **63**, 081405(4), 2001.

92. F. SCHREIBER. *J. Phys. : Condens. Matter*, **16**, R881–R900, 2004.

93. G.E. POIRIER. *Langmuir*, **15**, 1167–1175, 1999.

94. H. KONDOH et al. *J. Chem. Phys.*, **111**, 1175–1184, 1999.

95. N. CAMILLONE et al. *J. Chem. Phys.*, **101**, 11031–11036, 1994.

96. G.E. POIRIER et al. *Science*, **272**, 1145–1148, 1996.

97. N. CAMILLONE et al. *Langmuir*, **12**, 2737–2746, 1996.

98. W.P. FITTS et al. *Langmuir*, **18**, 1561–1566, 2002.

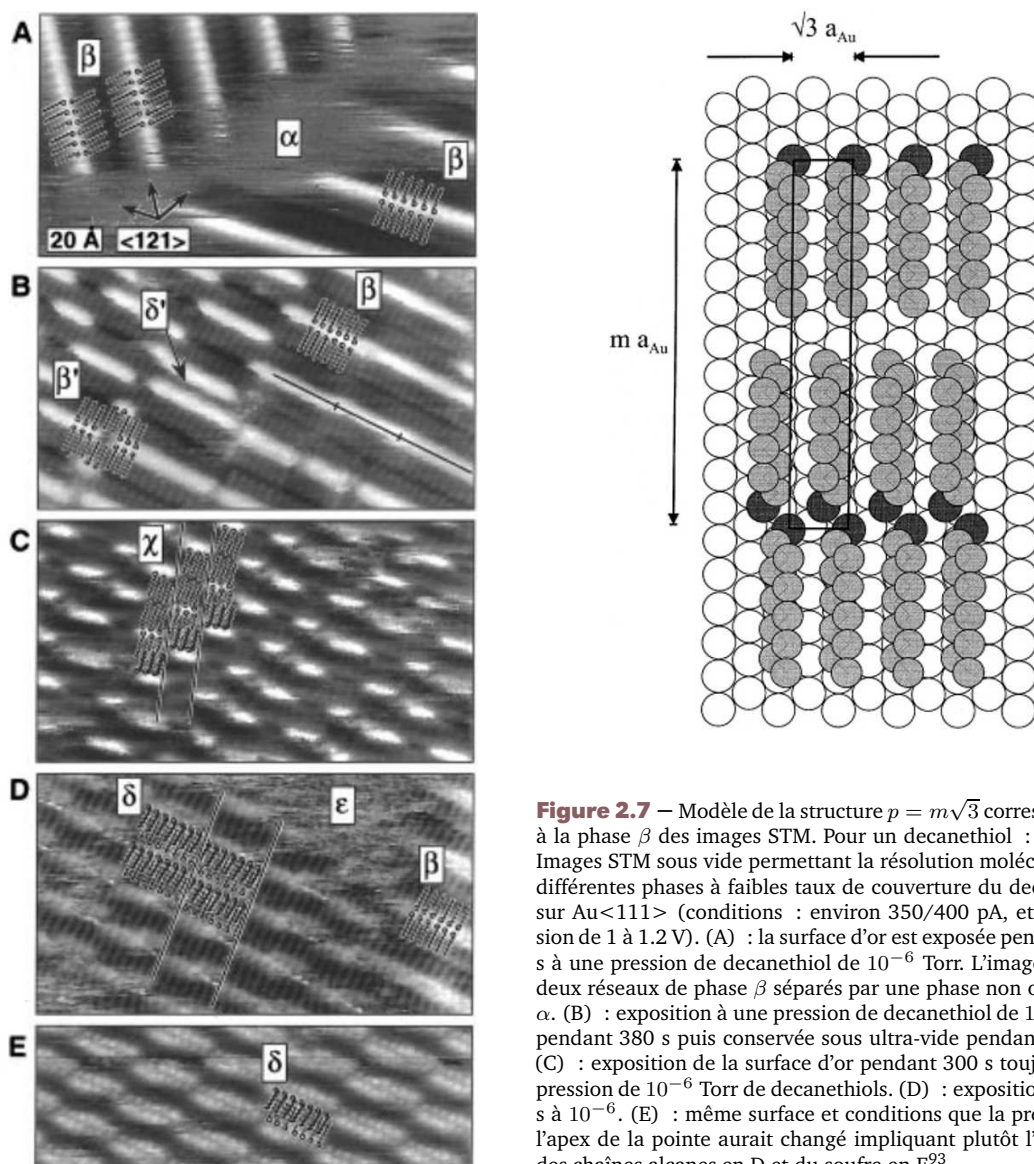
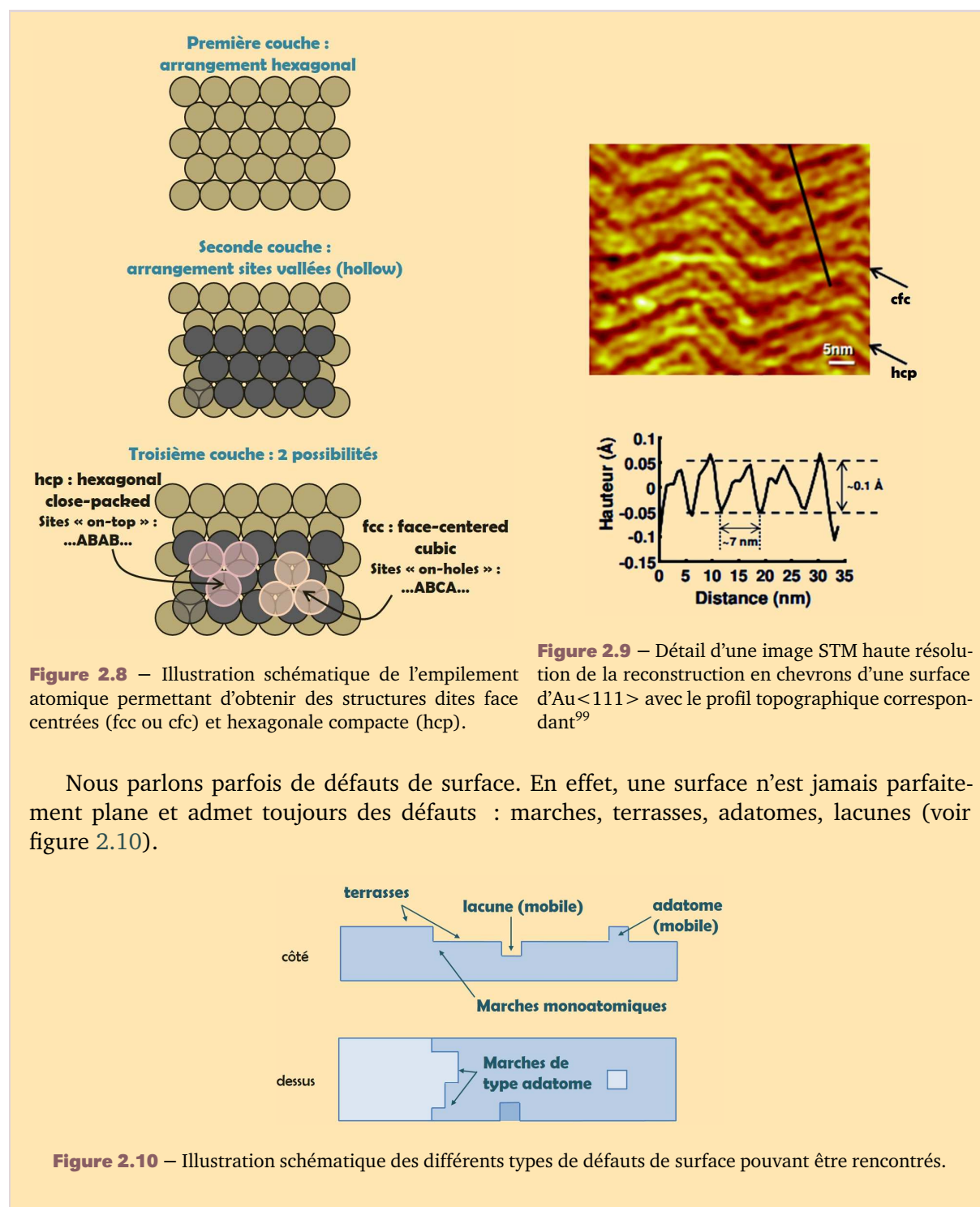


Figure 2.7 – Modèle de la structure $p = m\sqrt{3}$ correspondant à la phase β des images STM. Pour un decanethiol : $m = 11$. Images STM sous vide permettant la résolution moléculaire de différentes phases à faibles taux de couverture du decanethiol sur Au<111> (conditions : environ 350/400 pA, et une tension de 1 à 1.2 V). (A) : la surface d'or est exposée pendant 240 s à une pression de decanethiol de 10^{-6} Torr. L'image montre deux réseaux de phase β séparés par une phase non organisée α . (B) : exposition à une pression de decanethiol de 10^{-6} Torr pendant 380 s puis conservée sous ultra-vide pendant 5 jours. (C) : exposition de la surface d'or pendant 300 s toujours à la pression de 10^{-6} Torr de decanethiols. (D) : exposition de 480 s à 10^{-6} . (E) : même surface et conditions que la précédente, l'apex de la pointe aurait changé impliquant plutôt l'imagerie des chaînes alcanes en D et du soufre en E⁹³.

Reconstruction de l'or et défauts de surface :

L'or cristallise en un réseau cubique face centrée (fcc ou cfc). Au<111> correspond au plan <111> qui, d'après la notation de Miller, est celui qui contient le plus d'atomes par face, c'est la face majoritairement utilisée dans ces études. Une surface propre d'Au<111> se reconstruit par ce qu'on appelle la reconstruction de l'or, c'est à dire un arrangement atomique en chevrons $22\sqrt{3}$ (voir image STM prise par G. Schull⁹⁹, figure 2.9). Cette reconstruction provient de la relaxation des atomes de surface suite aux contraintes appliquées par les couches inférieures. Les atomes de la dernière couche se réorganisent donc en alternant entre des positions cfc et hcp (hexagonale compacte). Ces bandes sont ainsi espacées d'environ 7 nm pour une rugosité du dixième d'Angström.



Nous parlons parfois de défauts de surface. En effet, une surface n'est jamais parfaitement plane et admet toujours des défauts : marches, terrasses, adatoms, lacunes (voir figure 2.10).

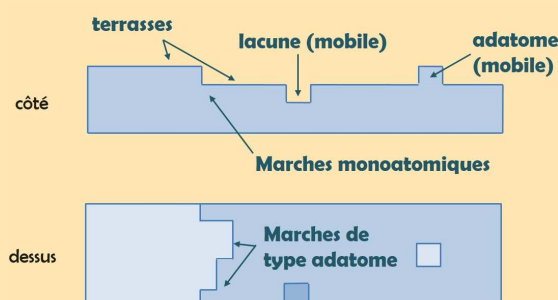


Figure 2.10 – Illustration schématique des différents types de défauts de surface pouvant être rencontrés.

Les défauts des SAMs

La reconstruction de la surface, les « etch-pits » : L'adsorption d'un thiol provoque un changement de la densité atomique à la surface car la molécule modifie l'arrangement des atomes d'or au niveau de la reconstruction. La relaxation de la surface implique ainsi la création d'une lacune : un « etch-pit »¹⁰⁰. Ceux-ci ont une hauteur de 2,5 Å, typique de la hauteur d'un atome

⁹⁹. G. SCHULL. *Dynamique d'auto-assemblages moléculaires bidimensionnels*. Physique de l'état condensé. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2006.

¹⁰⁰. C. SCHÖNENBERGER et al. *Langmuir*, **10**, 611–614, 1994.

d'or. Le nombre de ces lacunes en surface peut être réduit par un traitement thermique léger.

La qualité de la surface : Les structures formées sont moins homogènes dans le cas de surfaces polycristallines, ou oxydées¹⁰¹.

Joints de grains entre domaines : A la liaison entre deux domaines se trouve une zone non organisée appelée joints de grains. La taille des domaines et la densité de ces défauts sont intimement liés puisque plus les domaines sont petits, plus il y a de joints de grains. Il est possible de diminuer la présence de ces joints de grain en augmentant la taille des domaines notamment par chauffage. La sur-structure $c(4 \times 2)$ étant hautement dégénérée, de nombreux joints de domaine sont observés en parallèle de sa présence.

Internes aux chaînes : Les structures ne sont pas identiques avec la longueur de la chaîne. Les longues chaînes (nombre de méthylènes compris entre 9 et 18) semblent ainsi former des réseaux mieux définis avec un angle d'inclinaison par rapport à la normale à la surface d'environ 30° ⁷¹. Un effet de parité est également marqué : les chaînes à nombre impair de méthylène présentent plus de défauts de surface que les chaînes à nombre pair de méthylènes car elles ne présentent pas tout à fait la même organisation (voir figure 2.11). La majorité des publications traitent ainsi de SAMs formées par des molécules dont la longueur de la chaîne alcane est constituée d'un nombre pair d'atomes de carbone. Enfin, quelque soit le cas, les chaînes aliphatiques présentent des défauts gauche de conformation (encadré ci-dessus).

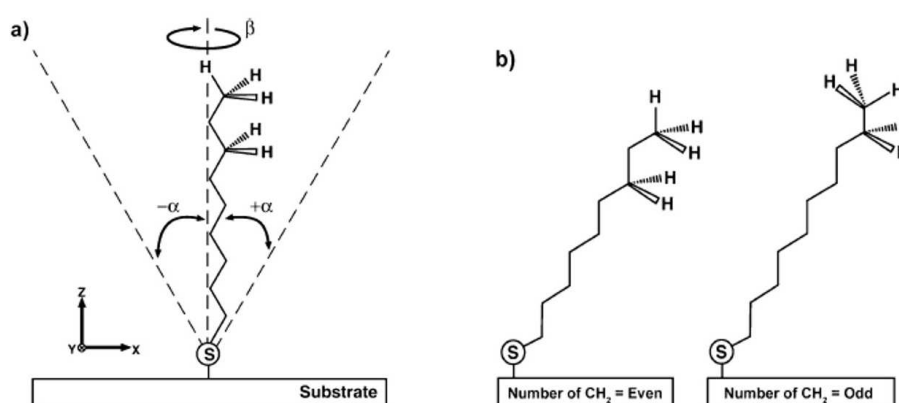


Figure 2.11 — (a) : définition des angles d'inclinaison α et de torsion β pour une molécule adsorbée dans une configuration droite. (b) : représentation de la différence entre les chaînes paires et impaires - la projection dans le plan de la surface du groupe terminal n'est ainsi pas identique⁷¹.

Conformation des chaînes alcanes :

Une chaîne aliphatique possède des libertés de rotation autour des liaisons C-C, ce qui implique qu'elle peut adopter différentes conformations. L'énergie nécessaire pour faire tourner la molécule autour de sa liaison C-C est appelée énergie de torsion. Dans les conformations gauches, les groupes CH_3 sont comprimés. Une répulsion stérique de Van der Waals entre ces groupes méthyles implique une moins bonne stabilité de ces conformations par rapport à la conformation anti. Néanmoins, les conformations les moins stables sont les configurations dites éclipsées où les groupements méthyles interagissent le plus.

101. E. DELAMARCHE et al. *Adv. Mater.*, **8**, 719–729, 1996.

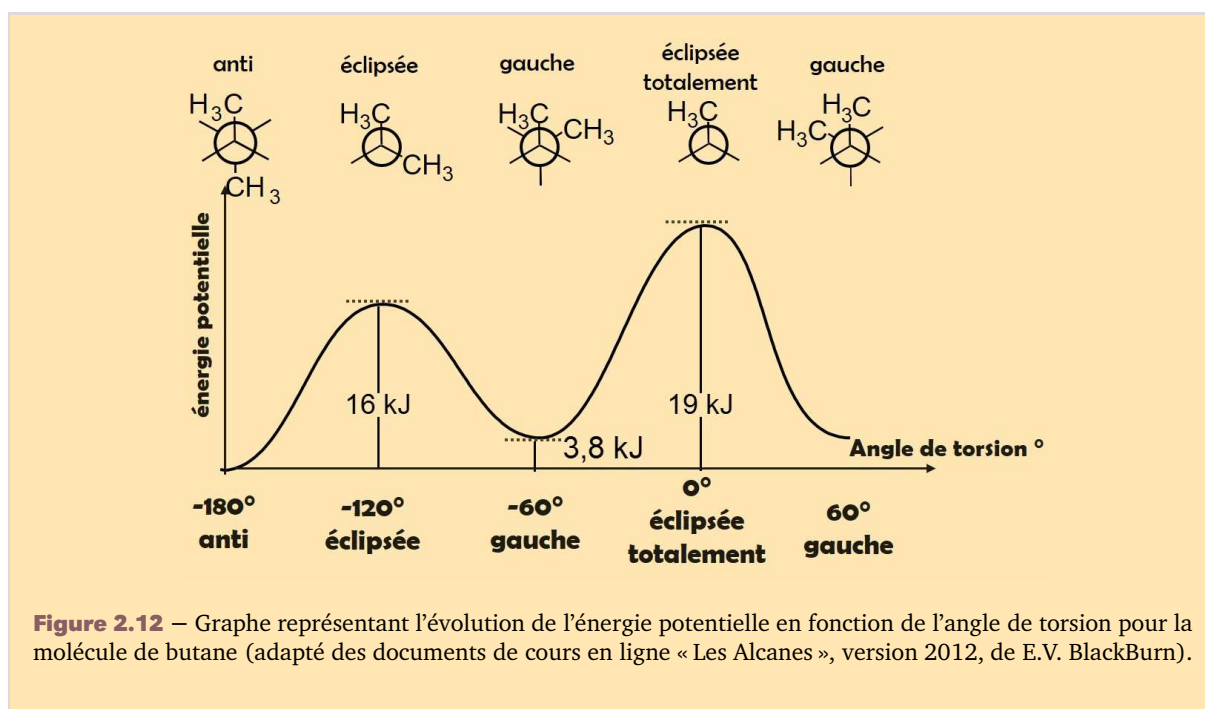


Figure 2.12 – Graphe représentant l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de torsion pour la molécule de butane (adapté des documents de cours en ligne « Les Alcanes », version 2012, de E.V. Blackburn).

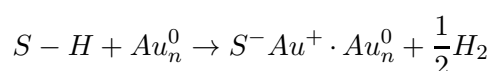
2.1.3 Interface Soufre-Or

Forme chimique de l'adsorbat

Alors que les structures formées peuvent être identifiées par différentes techniques, la nature chimique du lien existant entre l'atome de Soufre et la surface d'Au a été longtemps discutée : le thiol s'adsorbe-t-il de manière individuelle ou crée-t-il une liaison avec son voisin (pont disulfure) ? S'il est à présent admis que le thiol s'adsorbe de manière individuelle, sous une forme S^- , cette question a longtemps soulevé des controverses.

* Les données qui suivent sont issues de la revue peut-être un peu ancienne d'Ulman¹⁰². Il est d'ailleurs possible de trouver des valeurs légèrement différentes dans d'autres ouvrages^{77,103}.

Le mécanisme de formation du thiolate (S^-) implique la présence d'une molécule d'hydrogène (celle-ci repartirait en solution en créant peut être de l'eau avec l'oxygène environnant). L'énergie de liaison S-Au est estimée aux environs de 40 kcal/mol. Il s'agit d'une réaction exothermique (-5 kcal/mol) si l'on considère les énergies de liaisons respectives $S-H = 87$ kcal/mol, $H_2 = 104$ kcal/mol, $S^- Au^+ = 40$ kcal/mol, et la réaction chimique suivante :



Les orbitales d de l'or semblent être impliquées dans ce mécanisme¹⁰⁴. Ainsi, une surface reconstruite semble être préférable d'un point de vue énergétique, et la liaison Au-S serait partiellement covalente avec 65% de donation électronique de la part du soufre¹⁰⁵.

Sites d'adsorption

L'identification des sites privilégiés de l'adsorption du soufre sur l'or est un problème qui existe depuis la découverte des différents réseaux moléculaires formés.

102. A. ULMAN. *Chem. Rev.*, **96**, 1533–1554, 1996.

103. D.J. LAVRICH et al. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3456–3465, 1998.

104. F. TIELENS et al. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9444–9452, 2010.

105. G. RAJARAMAN et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 3886–3895, 2011.

D'après la structure hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, la première hypothèse pour l'adsorption du thiol sur or était la suivante : l'adsorption se réalisait sur un site sommet (site on) puis le thiol migrerait vers un site vallée (ou hollow). Sur ces sites, la liaison Au-S-C pouvait adopter deux conformations : sp ou sp^3 . La configuration sp implique un angle de 180° autour de l'atome de soufre alors que la sp^3 , un angle de 104°¹⁰². Cette dernière serait légèrement moins stable que la précédente, mais pourtant l'hybridation sp^3 sur Au<111> est à présent unanimement admise. (l'hybridation sp est quant à elle observée dans le cas d'adsorption sur de l'argent).

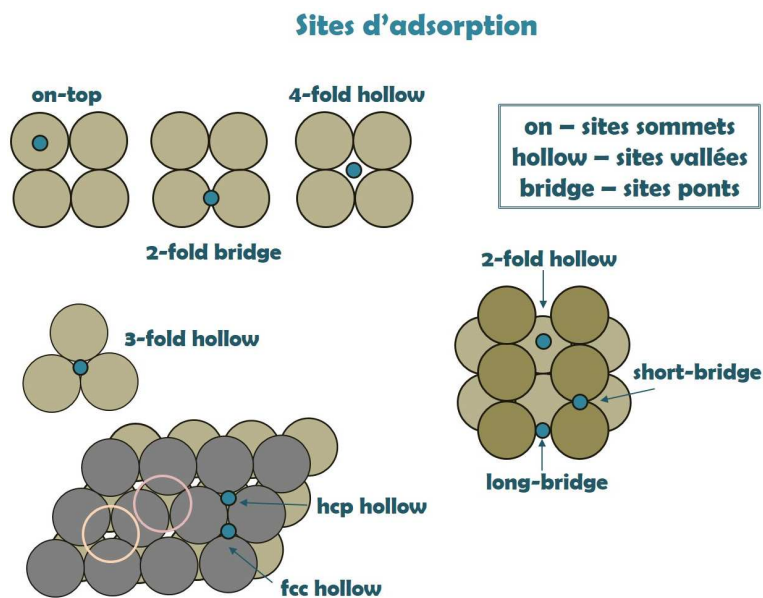


Figure 2.13 – Représentation schématique des différents sites d'adsorption pour un cristal.

Dans les années 2003-2004, des mesures de photo-diffraction et de X-ray Standing Waves (XSW) mettent en évidence une adsorption sur des sites sommet, en présentant des liaisons S-Au plutôt perpendiculaires à l'interface. En 2009, d'autres expériences montrent plus précisément que ce sont des adatoms d'or qui sont impliqués dans la formation de la SAM. (Voir une courte revue consacrée à ce sujet¹⁰⁶ ou le modèle assez complet de l'adatome¹⁰⁷).

Le modèle d'un adatome d'or pris en « sandwich » entre deux molécules de thiols semble, depuis, être admis malgré quelques doutes subsistants chez certains auteurs¹⁰⁸, d'autant plus que deux autres sites d'adsorption sont presque aussi favorables d'un point de vue énergétique¹⁰⁹ (à moins de 0,2 eV près). L'écriture conventionnelle de ce modèle est : $RS - Au_{ad} - SR$, où R représente la chaîne liée au soufre S qui s'adsorbe sur l'adatome d'or Au_{ad} . Ce modèle a notamment le mérite de représenter la structure $c(4 \times 2)$ avec deux complexes non équivalents¹¹⁰. Néanmoins, les calculs sont réalisés dans des conditions où aucun effet dynamique n'est pris en compte. De plus, la nature du défaut (adatome ou lacune) sur lequel se ferait l'adsorption du thiol porte aussi à controverse. Certains montrent ainsi qu'une liaison avec une lacune serait plus favorable énergétiquement¹¹¹. Mais de nouveau, ces calculs sont restreints au cas d'un propanethiol unique, sans interactions avec les molécules voisines.

Pour répondre à la question de l'adatome d'or, de nombreuses études STM sous ultra vide et

106. H. HÄKKINEN. *Nature chemistry*, **1**, 3886–3895, 2012.

107. P. MAKSYMOVYCH et al. *Progress in Surface Science*, **85**, 206–240, 2010.

108. E. PENSA et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 25765–25771, 2012.

109. S.A. CLARIDGE et al. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2725–20, 2013.

110. H. GRÖNBECK et al. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15940–15942, 2008.

111. N.B. LUQUE et al. *Langmuir*, **27**, 14514–14621, 2011.

souvent basse température sont à présent réalisées sur des courtes chaînes thiolées^{112–114}. Par exemple, il semble que la structure originelle $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ se fait finalement sur des sites conjugués *hcp* et *fcc*¹¹⁵.

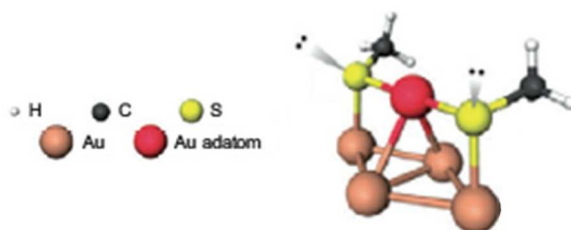


Figure 2.14 – Représentation d'un méthylthiol dans le modèle de l'adatome d'or¹⁰⁶.

2.1.4 Influence du groupement terminal

Les monocouches organisées résultent donc à la fois d'interactions molécules/molécules et molécules/substrat. Des entités linéaires comme les alcanes thiols sont liées à l'or grâce au soufre, et les interactions de Van der Waals entre chaînes permettent d'obtenir les structures bien organisées précédemment décrites. D'ailleurs, si les interactions entre chaînes jouent sur l'organisation et que certains paramètres extérieurs comme le solvant modifient les cinétiques d'adsorption, il semble néanmoins que l'arrangement d'alcanes thiols reste similaire à celui d'atomes de soufre seuls déposés sur Au. Par exemple, lorsqu'une surface Au<111> est bombardée par des atomes de soufre, ceux-ci soulèvent progressivement les chevrons de la reconstruction de l'or et créent des lacunes. Dès qu'un taux de couverture de 0.3ML est atteint, une phase hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ apparaît. Au fur et à mesure que le nombre d'atomes de soufre augmente, les lacunes sont de plus en plus nombreuses et les marches de plus en plus irrégulières. Enfin en chauffant à des températures de l'ordre de 400 à 500 K, les lacunes diminuent et une phase ordonnée de soufre est perceptible¹¹⁶ (figure 2.15).

Pour des molécules qui possèdent soit des groupes terminaux plus encombrés, soit une chaîne séparatrice stériquement plus large que le groupe de tête, les structures résultantes peuvent différer voire être inexistantes suite aux modifications des interactions entre molécules. On trouve donc plusieurs études sur différents types de groupements terminaux^{117,118}. Pour des groupements peu encombrés (tels qu'une simple terminaison -OH), l'angle d'inclinaison semble être différent probablement à cause de liaisons H entre les adsorbats¹¹⁹. La monocouche semble être ordonnée mais différente de la structure $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ¹²⁰. Si l'on considère une terminaison COOH, pourtant peu volumique de nouveau, le cas est par exemple plus discuté. Si certains pensent que la SAM formée est désordonnée et présente de nombreux défauts gauches de conformation, d'autres trouvent une structure hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ mais limitée à de petits domaines (longueur de cohérence de 55 Å)⁷¹. L'insertion de groupements plus complexes, type protéine, peut induire une désorganisation de la monocouche¹⁰⁹ (voir figure 2.16).

112. Y. WANG et al. *J.A.C.S.*, **131**, 14856–14859, 2011.

113. L. TANG et al. *Surf. Science*, **606**, L31–L35, 2012.

114. Y. WANG et al. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 10630–10639, 2011.

115. F. LI et al. *J.A.C.S.*, **132**, 13059–13063, 2010.

116. M.M. BIENER et al. *Surface Science*, **601**, 1659–1667, 2007.

117. H. WOLF et al. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7102–7107, 1995.

118. C.B. GORMAN et al. *Langmuir*, **17**, 5324–5328, 2001.

119. M. SPRIK et al. *Langmuir*, **10**, 4116–4130, 1994.

120. G.E. POIRIER et al. *J. Chem. Phys.*, **104**, 7325–7328, 1996.

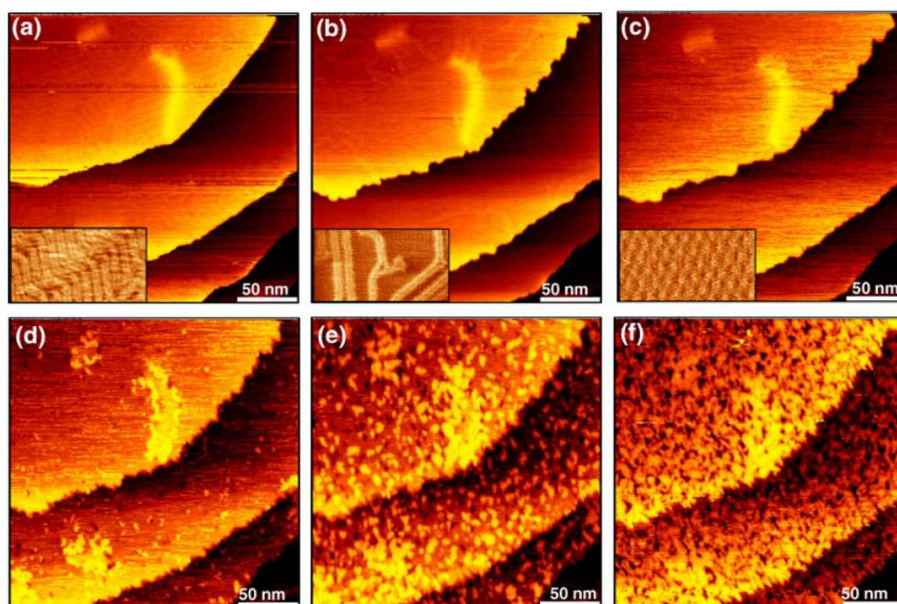


Figure 2.15 – Images STM en temps réel montrant l'évolution de la surface d'or en présence d'atomes de soufre. (a) : reconstruction de la surface d'Au<111> propre (encadré : $90 \times 50 \text{ nm}^2$) - (b) : $\leq 0.1 \text{ ML}$ de soufre, la surface commence à être comprimée et à relaxer avec disparition des chevrons de la reconstruction et l'apparition de bords de marche « dentelés » - (c) : $\approx 0.3 \text{ ML}$ et apparition d'une structure hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (encadré $2,6 \times 1,5 \text{ nm}^2$) - (d) : première phase de la corrosion de la surface d'or avec apparition de « etch-pits » et de petits amas d'AuS sur les terrasses - (e) : extension de leur densité avec l'augmentation de la densité des atomes de soufre - (f) : taux de couverture de 0.6 ML ¹¹⁶.

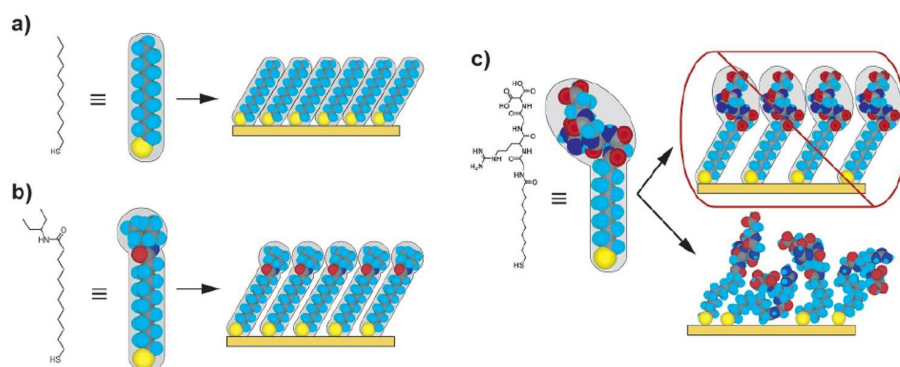


Figure 2.16 – Schémas représentant l'effet des groupes terminaux sur l'organisation et la densité de monocouches auto-assemblées. (a) : des petits groupes terminaux (CH_3 , CN ...) ne modifient pas l'organisation, similaire à celle d'un alcane thiol, (b) : des groupements plus volumineux comme l'amine commencent à modifier l'organisation même si celle-ci peut être conservée grâce au lien chimique S-Au, (c) des groupes terminaux larges comme ceux des protéines induisent trop de gêne stérique pour conserver une auto-organisation. Les structures formées sont probablement moins ordonnées et moins denses que les précédentes¹⁰⁹.

2.1.5 Thiols aromatiques

La chaîne aliphatique de l'alcane thiol est remplacée par un ou plusieurs groupements phényles. Une étude sur les structures formées par ces composés semble nécessaire ici, puisque ce système, plus rigide que les alcanes thiol, est assez comparable à l'entité azobenzène à laquelle nous nous sommes intéressée (présence de groupements aromatiques). De plus, ce système possède des réarrangements structuraux quelque peu différents des alcanes thiols « simples »¹²¹.

121. W. AZZAM et al. *Langmuir*, **19**, 8262–8270, 2003.

Généralités sur la structure

cinétique : La cinétique de formation de la SAM en surface est plus lente que pour des alcanes thiols possédant uniquement une chaîne aliphatique¹²². Ce comportement est attribué à la plus grande rigidité des groupements phényles introduits.

structure : L'angle d'inclinaison par rapport à la normale à la surface est admis pour être un peu inférieur à celui des alcanes thiols. Si l'on augmente le nombre de phényles, l'angle d'inclinaison semble moins important¹²³ et les structures observées semblent plus ordonnées¹²⁴. Cet effet est attribué à la maximisation des interactions intermoléculaires. L'hybridation sp^3 du soufre sur or semble également être confirmée pour ces composés^{125–129}.

température et stabilité : La température modifie les différentes phases d'organisation en surface^{130,131} et peut également conduire à la diminution de défauts et l'agrandissement des domaines, même si ces effets se produisent moins efficacement que dans le cas des alcanes thiols. Il existe, ainsi que pour les alcanes thiols, plusieurs phases structurales.

La présence des groupements aromatiques augmente la température nécessaire à la désorption de ces dérivés assemblés en surface. Ainsi, les premières modifications irréversibles ont lieu vers 170° (pour les alcanes thiols, l'équivalent est 100°).

Effet de parité

Dans le cas de bi-phényles greffés sur une chaîne aliphatique de longueur plus ou plus importante, l'influence de la parité de cette chaîne d'espacement à la surface semble assez discutée (voir figures 2.17 et 2.18). La nomenclature utilisée est alors : BP_n , BP correspondant évidemment à bi-phényle, et n étant la variable et correspondant au nombre de groupements CH_2 sous-jacents. Par exemple, dans la notation BP_0 , le bi-phényle est directement lié au soufre.

Cet effet de parité semble être lié à la présence des groupements phényles puisqu'il est également marqué pour des dérivés aromatiques à tête selenol plus stériquement encombrante que la base SH considérée ici^{132,133}. Néanmoins, il semble être quand même assez peu compris. Un effet d'orientation de la molécule par rapport au substrat (parallèle dans le cas des molécules à nombre pair de méthylène et plutôt perpendiculaire pour les nombre impairs) pourrait expliquer cet effet mais il ne semble pas être observé par certains calculs qui ne prennent pas en compte la torsion entre les groupements phényles¹³⁴.

Ainsi, les ordre impairs BP_{2m+1} admettent une structure ordonnée. Au départ, seule la $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ a été observée¹³⁵ pour le BP_1 . Mais au fur et à mesure des études^{136,137}, il est montré qu'une cellule oblique existe également.

122. A. ULMAN. *Accounts of Chemical Research*, **34**, 855–863, 2001.

123. S. FREY et al. *Langmuir*, **17**, 2408–2415, 2001.

124. A-A. DHIRANI et al. *J.A.C.S.*, **118**, 3319–3320, 1996.

125. S-C. CHANG et al. *J.A.C.S.*, **116**, 6792–6805, 1994.

126. H-T. YONG et al. *Langmuir*, **17**, 1582–1593, 2001.

127. D. KRÜGER et al. *J. Chem. Phys.*, **115**, 4776–1786, 2001.

128. H-T. RONG et al. *Langmuir*, **17**, 1582–1593, 2001.

129. K. HEISTER et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6888–6894, 2001.

130. D.G. MATEI et al. *Langmuir*, **28**, 13905–13911, 2012.

131. W. AZZAM et al. *Langmuir*, **19**, 4958–4968, 2003.

132. M. DENDZIK et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19535–19542, 2012.

133. P. CYGANIK et al. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15466–15473, 2008.

134. G. HEIMEL et al. *Langmuir*, **24**, 474–482, 2008.

135. Y.T. TAO et al. *Langmuir*, **13**, 4018–4023, 1997.

136. G. YANG et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8746–8759, 2003.

137. P. CYGANIK et al. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4989–4966, 2004.

Dans le cas des ordres pairs $BP_{2m,m \neq 0}$, une périodicité plus large est observée et met en évidence une structure à bandes^{136,138} ainsi qu'une structure rectangulaire¹³⁷. Le cas BP_0 est plus discuté. Plusieurs groupes utilisant la microscopie à effet tunnel n'observent pas d'ordre pour cette molécule^{124,135,136}, alors que des mesures d'ensemble mettent en évidence la structure hexagonale ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ mais sur de faibles distances de cohérence (64 Å). La structure allongée à bandes des alcanes thiols est également remarquée pour les faibles taux de couverture⁷¹.

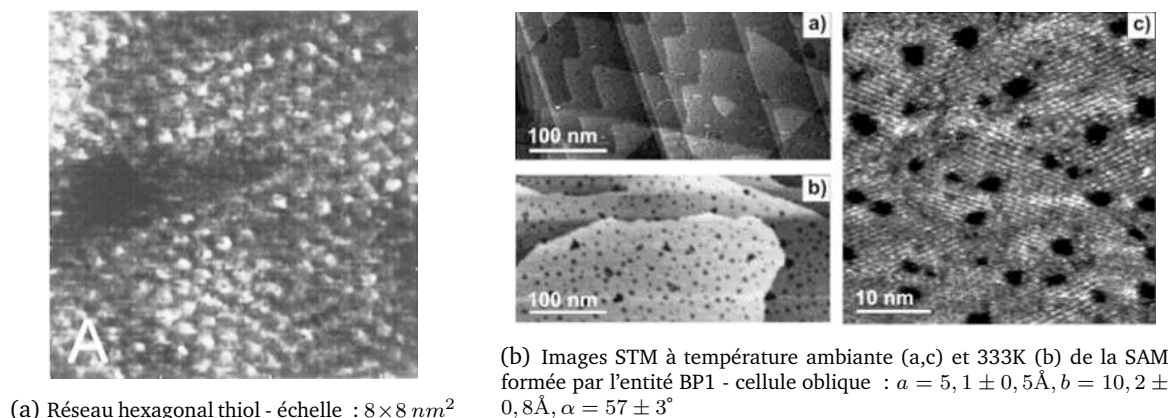


Figure 2.17 – Phases structurales du BP1 des études de Tao¹³⁵ (a) et de Cyganik¹³⁷ (b).

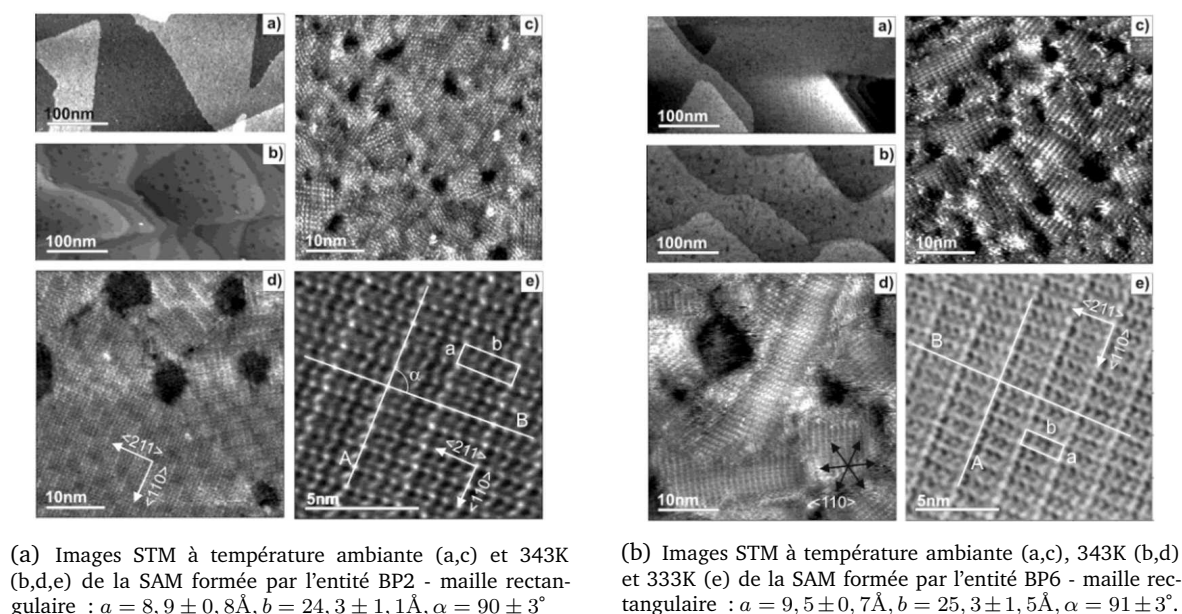


Figure 2.18 – Phases structurales du BP2 et BP6 observées par les études de Cyganik¹³⁷.

Conclusion

D'une certaine manière, on peut dire que même si les structures observées pour ces composés sont légèrement différentes de celles des alcanes thiols, leur densité en surface reste assez similaire malgré l'encombrement des groupements aromatiques. Les réseaux formés impliquent une surface occupée par chaque molécule d'environ 22 à 26 Å²¹³⁷ (chaînes sous-jacente respectivement impaire et paire).

138. L. DUAN et al. *Langmuir*, **17**, 2986–2994, 2001.

2.2. Monocouches auto-assemblées bi-fonctionnelles

Dans notre cas, il a été nécessaire de diluer les entités azobenzènes avec des alcanes thiols afin de diminuer les interactions entre elles. Il faut donc éviter la ségrégation de phase en surface des deux espèces, ce qui redeviendrait similaire au cas des réseaux en SAM pure. Idéalement, il nous faudrait des molécules d'azobenzènes bien espacées en surface, mais tout de même en nombre suffisant pour que les angles de contact, mesures moyennées, puissent rester suffisamment sensibles pour nous renseigner sur leur photo-activité. C'est pourquoi nous avons cherché à comprendre de quelle manière il était possible de diluer ces entités azoïques en surface, en les insérant dans une matrice hôte. Cette méthode qui consiste à mélanger deux espèces sur la surface s'appelle la réalisation d'une SAM mixte. Les différentes méthodes de réalisation sont notamment présentées. Une autre alternative est d'utiliser ce qu'on appelle des disulfures, portant notamment des groupements asymétriques.

2.2.1 SAMs mixtes

L'idée de réaliser des SAMs mixtes pour l'ingénierie de surface (par exemple, adapter le mouillage par mélange des ingrédients appropriés (terminaisons CH₃ et OH) ayant été très suivie, nous pouvons trouver de nombreuses études à ce sujet.

Méthodes de préparation

Il existe deux grands protocoles pour préparer ce genre de monocouche :

- 1. processus à une étape** : le dépôt par co-adsorption (ou mélange). Les deux espèces sont directement mélangées dans la solution dans laquelle est immergée la surface à fonctionnaliser. Il est possible de jouer sur le ratio des concentrations relatives pour modifier la composition relative en surface.
- 2. processus à deux étapes** : le dépôt par substitution. La première étape consiste à réaliser une monocouche d'une des deux espèces. Après incubation ou dépôt sous vide de cette première couche, le substrat est immergé dans une solution comportant la seconde espèce que l'on veut insérer. La variable ici est généralement le temps d'incubation de l'échantillon dans la solution de cette seconde espèce pour induire un taux d'occupation plus ou moins important de cette entité insérée. De nouveau, les concentrations peuvent également varier.

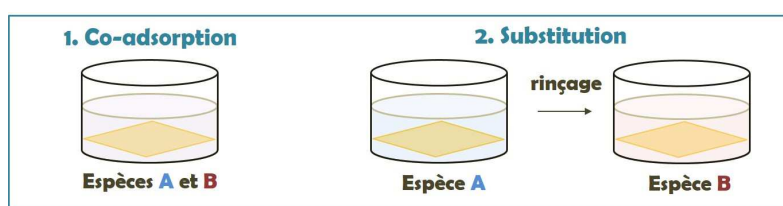


Figure 2.19 – Illustration schématique des processus de réalisation des SAMs mixtes en phase liquide.

* Une variante de ces méthodes, et qui rajoute une étape de substitution à la formation de la couche mixte, existe également :

1. La première étape correspond à la préparation « classique » d'une SAM mixte (par mélange ou substitution).
2. L'étape supplémentaire consiste à évaporer des molécules identiques à la matrice hôte pendant plusieurs heures sur la SAM mixte préalablement formée. Cette méthode « forcerait » l'espèce voulue à rester isolée aux joints de grains, et à ne pas s'étendre parmi les domaines initialement formés par la molécule hôte.

Les propriétés des SAMs mixtes semblent dépendre à la fois des différences de structure et des propriétés des différents thiols mis en présence. C'est pourquoi, nous avons ici distingué différents cas :

a). mélange d'alcane thiols de longueurs différentes

En procédant à des dépôts par co-adsorption, méthode la plus couramment utilisée dans cette partie, l'équipe de Jiang montre que des espèces trop différentes par leurs longueurs vont plutôt avoir tendance à former des ségrégations de phase¹³⁹. Ils observent ainsi l'organisation en surface de différentes SAMs mixtes à l'aide d'un AFM (rapport 7 : 1 en solution) (figure 2.20) :

- pour un écart correspondant à 4 méthylènes - (c8/c12) : le rapport en surface reflète assez bien le rapport en solution avec mixité des deux espèces.
- pour un écart correspondant à 6 méthylènes - (c8/c14) : le comportement devient un peu différent : une ségrégation de phase est observée à température ambiante, et peut être évitée lorsque la solution est chauffée à 50°C.
- pour un écart supérieur à 6 méthylènes - (c8/c16 et c8/c18) : quelle que soit la température, une ségrégation de phase ne peut être évitée.

De plus, selon l'importance des défauts du substrat, des sites d'adsorption vont être préférentiellement choisis et donc influencer la ségrégation de phase.

Des études réalisées par Bain et Whitesides, toujours par la méthode de co-adsorption, montrent également que le rapport en surface ne reflète pas le rapport en solution des deux espèces^{140,141}. La différence peut provenir des longueurs de chaînes respectives, des groupes terminaux mais aussi du solvant utilisé qui impliquent des cinétiques d'adsorption différentes des deux espèces. Ainsi, si des mesures de mouillage ne montrent pas l'existence de domaines ségrégés à l'échelle macroscopique, les auteurs n'en déduisent pas pour autant que le mélange est homogène en surface. Ils pensent plutôt que chaque espèce forme bien des domaines mais que ceux-ci restent de taille nanométrique.

b). mélange de thiols à fonctionnalités différentes

L'exemple le plus référencé est celui du mélange d'un thiol fonctionnalisé OH avec un alcane thiol non fonctionnalisé puisqu'il s'agit du mélange permettant de faire varier les propriétés d'hydrophilie/hydrophobie de la surface¹⁴²⁻¹⁴⁵. Indifféremment, les deux manières de procéder (co-adsorption et substitution) semblent être utilisées, ce qui rend les comparaisons entre études peut-être plus difficiles. Mais globalement, on retrouve semble-t-il, le même comportement que dans le cas précédent (voir tableau récapitulatif 2.1). Il semble donc qu'avec l'augmentation de la différence physique entre les deux entités, la ségrégation de phase semble être plus marquée.

Des conclusions similaires ont été rapportées par L. Li pour des terminaisons -NH₂¹⁴⁶ et T. Kakiuchi pour des terminaisons -COOH¹⁴⁷. Ce dernier a observé un mélange plutôt homogène lorsque la différence de longueur entre les deux espèces est de 2C même si les thiols acides ont une tendance à rester aux joints de domaines. Par contre, une ségrégation de phase a été

139. S. CHEN et al. *Langmuir*, **16**, 9287–9293, 2000.

140. C.D. BAIN et al. *J.A.C.S.*, **111**, 7155–7164, 1989.

141. C.D. BAIN et al. *J. A. C. S.*, **111**, 7164–7175, 1989.

142. H. KLEIN et al. *Materials Science and Engineering C*, **19**, 279–283, 2002.

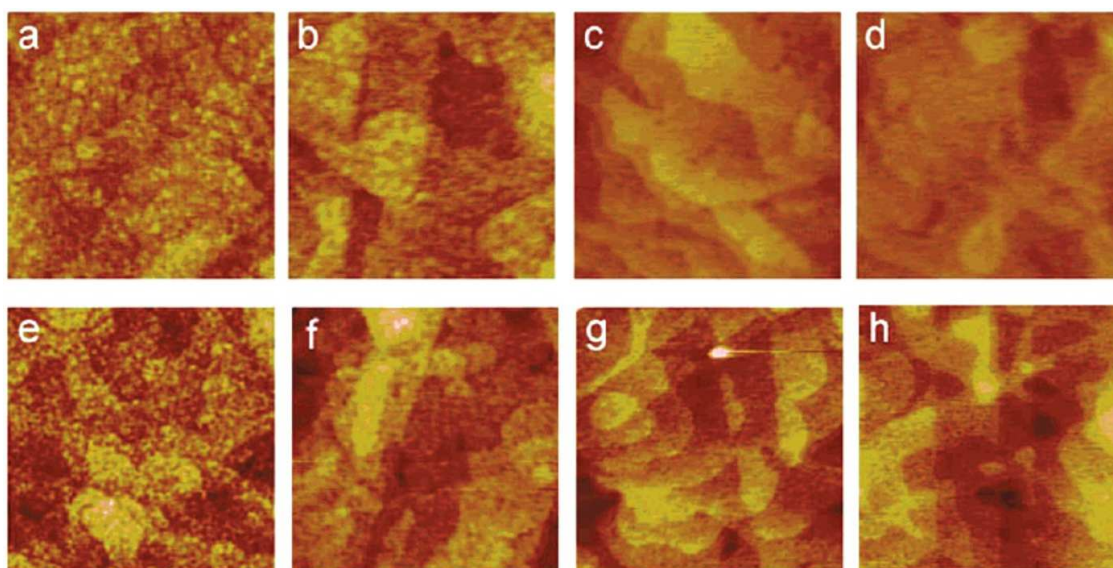
143. G.G. BARALIA et al. *Langmuir*, **15**, 6825–6829, 2005.

144. S. CHEN et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 2975–2980, 2001.

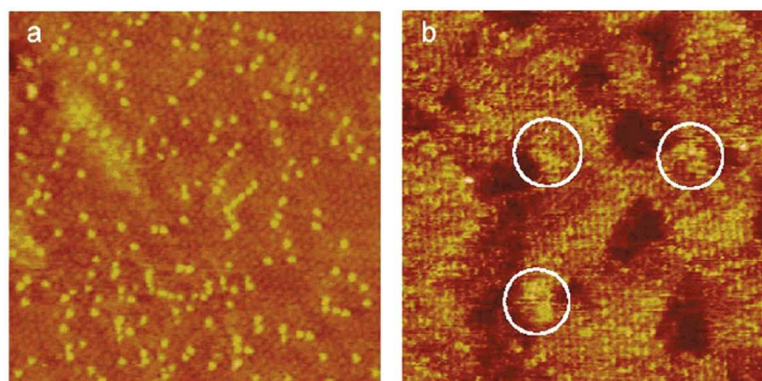
145. L. BERTILSSON et al. *Langmuir*, **9**, 141–149, 1993.

146. L. LI et al. *Langmuir*, **19**, 3266–3271, 2003.

147. T. KAKIUCHI et al. *Langmuir*, **17**, 1599–1603, 2001.



(a) Caractérisations AFM ($500 \times 500 \text{ nm}^2$) des SAMs mixtes formées par les mélanges c8/c18 (a et e), c8/c16 (b et f), c8/c14 (c et g) et c8/c12 (d et h) à 50°C (série du haut : a-d) et à température ambiante (série du bas : e-h). On peut voir que la température a tendance à diminuer la ségrégation de phase, mais celle-ci semble inévitable pour les grandes différences de chaînes (c8/c18 et c8/c16).



(b) SAMs c8/c12 formées à 50°C (a) et à température ambiante (b). Les points brillants correspondent aux molécules de c12 mélangées parmi des réseaux hexagonaux formés par l'espèce thiol en c8. (a) : Le rapport observé sur les surfaces d'or est de 8,5 : 1 au centre des terrasses d'or, alors qu'il est de 7 : 1 en solution. (b) : les cercles indiquent des domaines de c12. La SAM présente globalement plus de défauts que celle réalisée à température élevée et une répartition peu évidente à définir (même ratio en solution). échelle : $20 \times 20 \text{ nm}^2$.

Figure 2.20 – Etudes AFM réalisées dans l'équipe de Jiang sur différents mélanges de thiols non fonctionnalisés¹³⁹.

observée pour une différence de longueur de 13C. Mais, dans le cas de Stranick et toujours dans le cas d'une terminaison -COOH entre deux thiols de taille similaire, quel que soit le ratio utilisé en solution ou la méthode (XPS, IR, ellipsométrie, STM), des ségrégations de phase sont observées sur des domaines de taille nanométrique¹⁴⁸.

148. S.J. STRANICK et al. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7636–7646, 1994.

Système étudié	Procédure	Observations	Technique
$SH - C_{11} - OH$ et $SH - C_{10}$ ¹⁴²	mélange et substitution	répartition plus homogène en surface par la méthode de la substitution	STM
$SH - C_{11} - OH$ et $SH - C_{12}$ ¹⁴³	substitution	température influente sur la vitesse de remplacement	mouillage, XPS - or polycristallin pour augmenter les défauts et améliorer le remplacement
$SH - C_{11} - OH$ et $SH - C_{18}$ ¹⁴⁴	mélange	ségrégation de phase de plus en plus marquée dans le temps	AFM
$SH - C_{16} - OH$ et $SH - (CH_2)_n - CH_3$, $n \in [11 - 15]$ ¹⁴⁵	mélange	pas de liens hydrogène pour $n = 15$: mixité en surface et ratio proche de 50/50 comme en solution. Pour les autres longueurs, modification de la structure liée à l'apparition de liaisons H (ségrégation de phase) d'autant plus marquée avec la différence de longueur des chaînes	IR, XPS sur or polycristallin

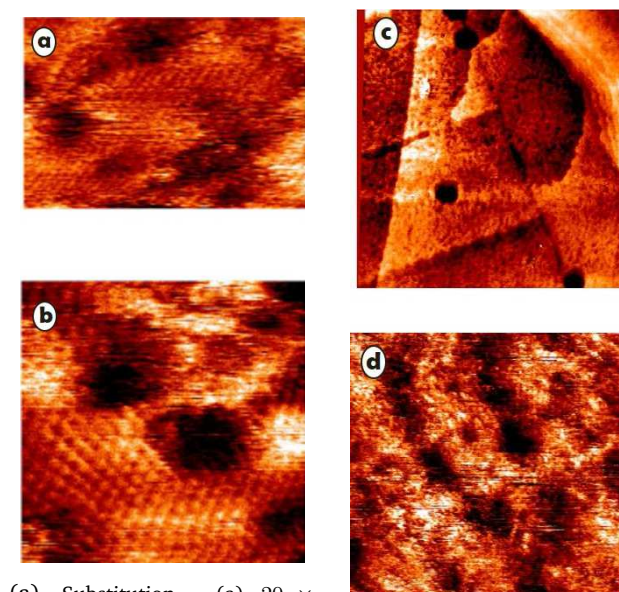
Table 2.1 – Récapitulatif de différentes études menées sur des monocouches mixtes de thiol fonctionnalisé OH avec un alcane thiol non fonctionnalisé.

Nous nous sommes également intéressés à un dodecanethiol $-SHC_{12}$ et à un undecanethiol amine $-SHC_{11}NH_2$ pour la réalisation de ce type de SAM.

Les deux molécules sont sensiblement de même longueur et l'encombrement dû à l'azote n'est a priori pas si différent de celui du carbone. Nous avons testé les deux méthodes de réalisation : la méthode de la substitution et le dépôt par co-adsorption en solution.

Dans le premier cas, nous avons immergé pendant une heure le substrat dans une solution de dodecanethiols puis pendant deux heures dans une solution de thiols amine. Sur ce système, Le STM ne nous donne pas beaucoup d'informations, puisque nous pouvons constater que les structures observées (hexagonale et rectangulaire centrée) peuvent appartenir aux deux espèces. Aucun contraste électronique ne nous permet de répondre.

Par contre, lorsque nous réalisons un dépôt par co-adsorption en solution, a priori dans un rapport équimolaire, deux choses peuvent être remarquées. A grande échelle (en haut à droite, figure 2.21), l'aspect n'est pas du tout identique à celui que l'on obtient pour une seule espèce. L'ensemble donne un peu l'impression d'un mélange diffus. Puis, à petite échelle, des structures organisées sont visualisées mais dont la résolution n'est pas aussi bonne que dans le cas d'une monocouche comportant une seule entité. D'ailleurs, l'ensemble semble un peu « flou ».



(a) Substitution - (a) $20 \times 13 \text{ nm}^2$ et (b) $14 \times 14 \text{ nm}^2$. On peut observer l'existence des structures caractéristiques de SAMs d'alcane thiols. Sans contraste électronique supplémentaire, l'attribution de ces structures à une espèce plutôt qu'à l'autre n'est pas possible. Présence d'une seule espèce en surface ou ségrégation de phase?

(b) Co-adsorption - (c) l'état général est différent de celui d'une SAM monocomposant ($190 \times 190 \text{ nm}^2$); (d) des structures caractéristiques sont toujours observées mais avec une résolution beaucoup moins bonne. Près des défauts de surface, on peut remarquer l'existence de zones instables pour l'imagerie ($20 \times 13 \text{ nm}^2$).

Figure 2.21 – Images STM à l'interface liquide-solide d'une SAM mixte de dodecanethiols et de undecanethiol amine.

Il est donc possible d'après ces deux images,

que les deux espèces se mélangent ou du moins forment des réseaux distincts mais de très petite taille (de quelques nanomètres carrés). La méthode du dépôt par co-adsorption semble donc ici plus adaptée dans l'exemple considéré ici pour contrôler la répartition relative des deux espèces en surface. Les résultats de mouillage présentés à la partie méthodes ont été réalisés sur ce type de formation réalisée par co-adsorption.

Conclusions

Au vu de ces résultats, la réalisation de SAMs mixtes et notamment le contrôle de la répartition en surface ne semble pas si évident surtout lorsque les deux espèces considérées possèdent des structures différentes (longueur, fonctionnalité, substituant encombrant). Dans tous les cas, des écarts aux ratios en solution /ratios en surface doivent être attendus. Les défauts de surface et la rugosité du substrat semblent également jouer un rôle important. Il semble tout de même que la ségrégation de phase soit l'état d'équilibre final de ce type de surface. Pour l'éviter ou du moins contraindre son évolution, il faut varier les concentrations relatives des deux espèces (solution) ou les temps d'incubation de la seconde espèce (substitution). La température semble également être très influente sur le taux de remplacement.

Un moyen envisagé pour contourner ces difficultés est d'utiliser des dérivés disulfures, notamment asymétriques, portant donc deux espèces différentes.

2.2.2 Dérivés disulfures

Les dérivés disulfures correspondent en effet à deux molécules d'alcanes thiols dont les extrémités soufrées sont liées (pont disulfure). Ces molécules ont, en réalité, été étudiées antérieurement aux alcanes thiols par Nuzzo et Allara¹⁴⁹. Il en existe deux types :

dérivés symétriques : les deux branches sont similaires. Dans ce cas, différents types de mesures (AFM, XPS, mouillage)¹⁵⁰⁻¹⁵³ ont montré un arrangement en surface identique à celui des thiols pour les phases à fort ou à faible¹⁵⁴ taux de couverture. La cinétique de formation semble également être similaire¹⁵¹.

dérivés asymétriques : les deux branches sont différentes (longueurs de chaînes, ou encore groupement terminal modifié sur l'une des branches). Cette molécule permet ainsi d'obtenir deux types d'espèces moléculaires en surface à partir d'une molécule unique. La grande difficulté de ces systèmes est cependant de nouveau le contrôle de leur organisation en surface car ce type de dérivé ne résout pas le problème de la ségrégation des phases après chimisorption. En effet, comme le résume le tableau 2.2, le contrôle de l'organisation des molécules en surface semble assez dépendant des systèmes considérés.

149. R.G. NUZZO et al. *J.A.C.S.*, **105**, 4481–4483, 1983.

150. H.A. BIEBUYCK et al. *Langmuir*, **10**, 1825–1831, 1994.

151. C. JUNG et al. *Langmuir*, **14**, 1103–1107, 1998.

152. G. NELLES et al. *Appl. Phys. A*, **66**, S1261–S1266, 1998.

153. G. NELLES et al. *Langmuir*, **14**, 808–815, 1998.

154. J. NOH et al. *J. Phys. Chem. B*, **4**, 7411–7416, 2000.

<i>Système étudié</i>	<i>Observations</i>	<i>Technique</i>
$CH_3(CH_2)_{n-1}SS(CH_2)_{15}CH_3$ avec $(n = \{4, 8, 12\})$ - 4 à 12C de différence ¹⁵⁵	présence majoritaire d'une seule espèce (chaîne la plus longue : $S(CH_2)_{15}CH_3$) - non homogène	XPS, NEXAFS
disulfures portant des branches de différentes longueurs (2 à 7C) et de terminaisons différentes (CF_3 et CH_3) ¹⁵³	mélange homogène dans tous les cas même après chauffage à 100° pendant 17 heures - maille hexagonale de 6, 2Å. Sur 3 systèmes portant des chaînes de longueurs différentes > 4C, seulement un système est étudié en détail	mouillage, FTIR, XPS, AFM
disulfures avec des différences de longueurs de branches entre 0 et 5C ^{157, 158}	mélange quelle que soit la différence entre les deux espèces. Remarque : l'imagerie est plus difficile sur les grandes différences entre chaînes, ce qui laisse penser que les chaînes dépassant de l'ensemble ne sont pas organisées (voir image 2.22)	AFM
$CH_3(CH_2)_{17}SS - (CH_2)_{11}OH$ - terminaison et longueur (7C) différentes ¹⁵⁶	phases de faibles couvertures (étape « allongée ») : nucléation de deux types de domaines	STM

Table 2.2 – Récapitulatif de différentes observations pour des SAMs formées par des disulfures asymétriques.

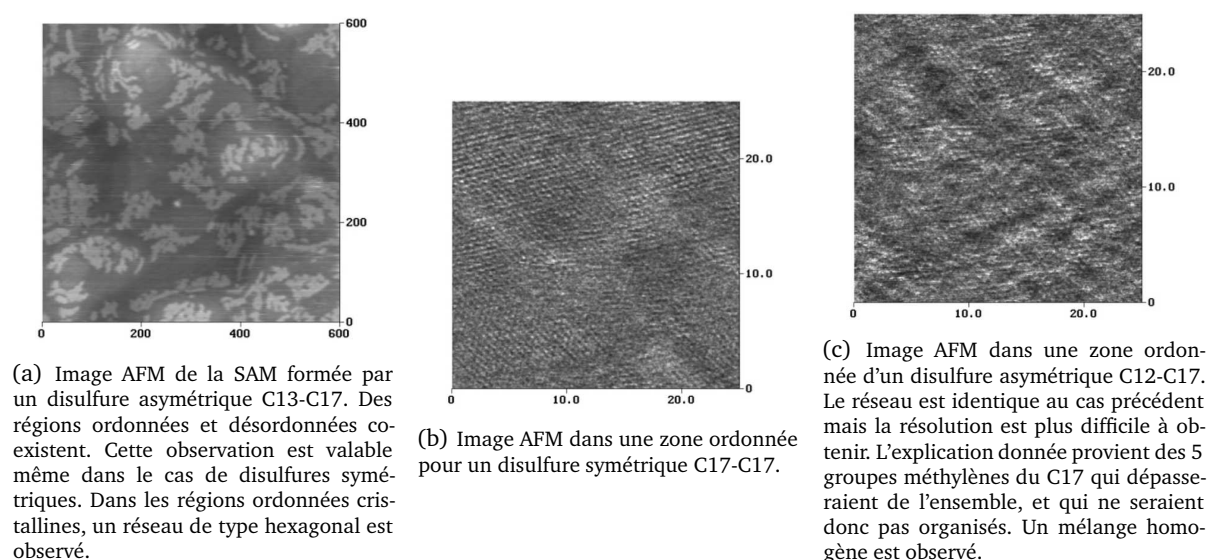


Figure 2.22 – Organisation observée par AFM de différents disulfures^{152, 153}.

Ainsi, certains observent plutôt des ségrégations de phase des deux branches^{155, 156} et d'autres un mélange homogène en surface^{152, 153, 157, 158} (voir tableau 2.2). Lorsque des ségrégations de phase sont observées, cela signifie qu'une fois le pont disulfure clivé lors de l'adsorption des atomes de soufre sur l'or, les branches migrent séparément en surface et forment des réseaux distincts. Dans le cas des mélanges homogènes observés, certains ont d'abord pensé que le pont disulfure ne se clivait pas¹⁵⁸. Etant donné que depuis, il est admis que thiols et disulfures s'adsorbent de manière identique (forme thiolate), cette homogénéité en surface implique que les deux espèces ne sont pas suffisamment mobiles. Elles peuvent présenter trop d'interactions entre elles pour se déplacer une fois adsorbées. Généralement, les deux espèces restent tout

155. K. HEISTER et al. *Langmuir*, **15**, 5540–5443, 1999.

156. J. NOH et al. *Langmuir Letters*, **5**, 2045–2048, 2000.

157. M. JASCHKE et al. *J. Phys. Chem*, **100**, 2290–2301, 1996.

158. H. SCHÖNHERR et al. *Langmuir*, **12**, 3898–3904, 1996.

de même présentes sur la surface malgré que le ratio observé ne soit pas toujours celui attendu (50/50)^{129,156}. Le contrôle en surface ne semble pas évident et une ségrégation de phase des deux espèces est le plus souvent observée, surtout lorsqu'elles sont bien différentes. Cependant, des SAMs mixtes de disulfures asymétriques et symétriques, même de nature très différente, ont conduit à des SAMs homogènes en surface^{144,146,159}.

Quoi qu'il en soit, l'utilisation d'un disulfure asymétrique ne garantit pas la réalisation d'une couche homogène et dans un rapport 1 : 1 des deux espèces en présence. Il ne s'agit donc pas d'une solution garantie pour contourner les problèmes de répartition des SAMs mixtes. Ces dérivés sont finalement soumis aux mêmes types de limitation.

2.2.3 Mélange de dérivés thiolés aromatiques et aliphatiques

La réalisation de SAMs mixtes faisant intervenir des espèces thiolées sur chaîne aromatique, bien que plus adapté à notre cas, est beaucoup moins référencée que la situation précédente avec deux alcanes thiols. L'utilisation de disulfures asymétriques avec groupement aromatique semble l'être encore moins. De plus, l'espèce possédant des groupements aromatiques est assez variable, ce qui rend difficile toute généralisation des études rapportées.

Mélange ou substitution ?

L'insertion de molécules avec groupements aromatiques dans des SAMs d'alcanes thiols se fait essentiellement par la méthode de la substitution¹⁶⁰⁻¹⁶². Ainsi, les aromatiques s'insèrent aux joints de domaines de la SAM pré-formée d'alcanes thiols ainsi qu'aux défauts de surface où la matrice hôte est moins bien organisée¹⁶³. L'efficacité et la stabilité de l'insertion semble être améliorée dans le cas d'aromatiques de taille quasi-équivalente à celle de la SAM hôte¹⁶⁴.

On trouve néanmoins quelques cas de dépôt procédant par mélange en solution. Ainsi, la co-adsorption en solution de dérivés azobenzènes avec un alcane thiol $C_{12} - SH$ ¹⁵⁹ ne reflète pas du tout les proportions en solution, seules quelques molécules d'azobenzène se trouvent aux joints de grain. Une remarque un peu similaire a été faite pour d'autres composés aromatiques en SAM mixte avec un $C_{10} - SH$ ¹⁶². Aucun ordre n'est observé pour une adsorption en mélange, mais il faut noter qu'une SAM pure de l'aromatique n'est pas non plus ordonnée. Par contre, dans le cas d'une formation par substitution, des molécules sont isolées aux joints de domaine et sont imagées en tant que protubérances. La forme et la taille de ces protubérances varient avec les pointes utilisées, mais aucune migration n'est observée sur plusieurs heures d'imagerie.

Grâce à la méthode de préparation par substitution avec évaporation supplémentaire (rappel paragraphe 2.2.1 « méthodes de préparation », page 55), on peut trouver un cas de co-adsorption en mélange qui montre des molécules aromatiques (voir figure 2.23) isolées dans une SAM hôte de dodecanethiols¹⁶⁵. Cette méthode, on le rappelle, consiste à faire une évaporation d'autres molécules formant la matrice hôte après formation de la SAM mixte (ici en mélange). Cette étape qui permet une réorganisation en surface et de rajouter un excédant de molécules hôtes force ainsi l'aromatique à rester isolée aux joints de domaine.

159. T. TAKAMI et al. *Langmuir*, **11**, 3876–3881, 1995.

160. T. ISHIDA et al. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11680–11688, 2000.

161. B. LÜSSEM et al. *Langmuir*, **22**, 3021–3027, 2006.

162. M.T. CYGAN et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2721–2732, 1998.

163. L. MÜLLER-MESKAMP et al. *J. Phys. : Conference Series*, **61**, 852–855, 2007.

164. T.D. DUNBAR et al. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4880–4893, 2000.

165. B.K. PATHEM et al. *NanoLetters*, **13**, 337–343, 2013.

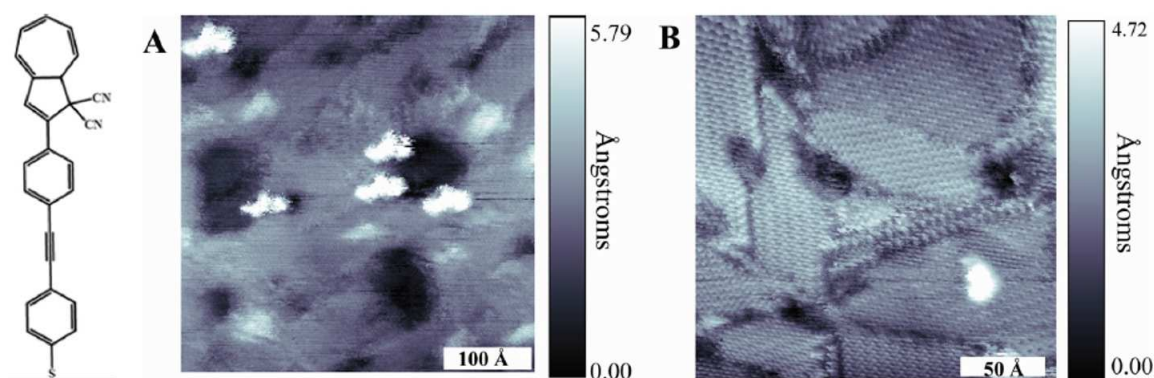


Figure 2.23 – Représentation schématique de la molécule insérée (dihydro-azulene) à gauche. A droite, images STM présentant des protubérances apparaissant en blanc (plus hautes) insérées dans une matrice hôte de dodecanethiols. Ces protubérances attestent de la présence de ces dérivés aromatiques parmi la SAM hôte. conditions : (A) $40 \times 40 \text{ nm}^2$, (B) $25 \times 25 \text{ nm}^2$ ($V_t = -1 \text{ V}$, $I_t = 5 \text{ pA}$)¹⁶⁵.

Influence du temps d'incubation et de la température

Si l'on considère les exemples précédemment discutés, on peut conclure que la méthode par substitution est la plus efficace pour isoler des molécules aromatiques parmi des alcanes thiols ordonnés. Le temps d'incubation de la seconde espèce et la température de sa solution influencent aussi son taux d'occupation en surface. D'après B. Lüssem¹⁶¹, des molécules aromatiques de type BP4 restent plutôt isolées aux joints de grains pour de courts temps d'incubation à température ambiante dans une méthode par substitution (voir figure 2.24). Par contre, si la température est portée à 70°C lors de l'étape d'insertion, même pour des temps assez courts d'incubation (20 minutes), les domaines de BP4 s'agrandissent (voir figure 2.24). Après formation de cette SAM mixte, ils ont aussi pu montrer que lorsque la surface était « recuite » à 65°C pendant plusieurs heures, les domaines des BP4 étaient mieux organisés (figure 2.25).

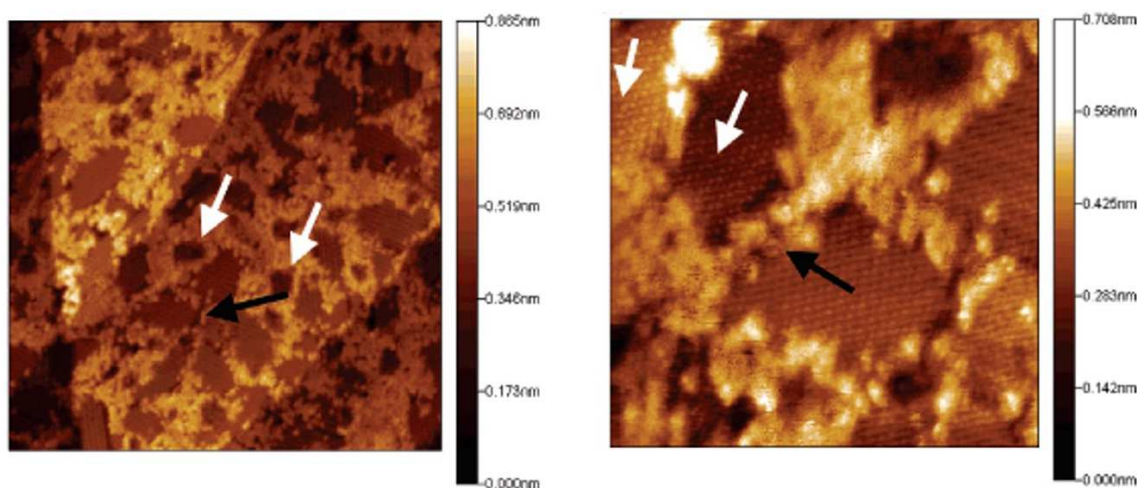


Figure 2.24 – Images STM de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (a) et de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ (b) d'une SAM mixte de BP4 insérée dans une matrice hôte de dodecanethiols par une méthode de substitution (temps d'incubation : 20 minutes, température de la solution : 70°). Cette image montre des ségrégations de phase des deux espèces. Les flèches blanches de l'image (a) indiquent la nucléation de BP4 au niveau de défauts de surface de l'or. Dans l'image (b) les flèches blanches mettent en évidence la sur-structure $c(4 \times 2)$ des dodecanethiols. La flèche noire sur les deux images présente la nucléation des BP4 aux joints de domaines de la matrice hôte.¹⁶¹

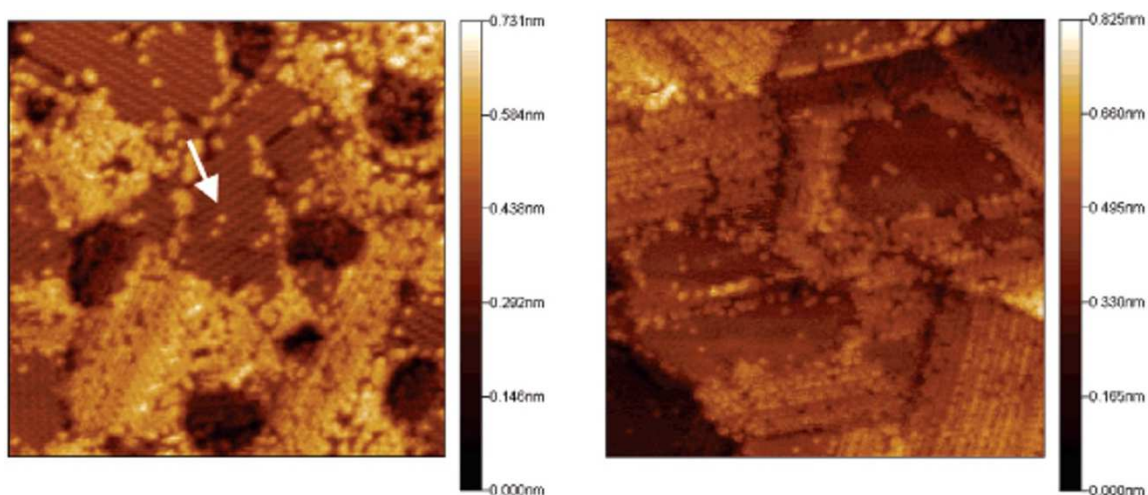


Figure 2.25 – Images STM de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ recuite à 65° pendant 90 minutes (a) et 225 minutes (b). On peut y voir que la température augmente l'ordre dans les domaines formés par la molécule aromatique. La flèche blanche indique des molécules BP4 qui se sont insérées à l'intérieur de domaines formés par le dodecanethiol.¹⁶¹

2.3. Conclusion

Nous avons abordé ici le principe de formation des systèmes auto-assemblés chimisorbés en surface qui ont permis de montrer que :

- les alcanes thiols ou certains dérivés thiolés aromatiques forment donc des systèmes organisés assez denses dit quasi-cristallins où les interactions de Van der Waals permettent la cohésion interne de la monocouche.
- l'auto-assemblage obtenu est très dépendant des conditions expérimentales (substrat, nature du solvant, température) ainsi que des espèces utilisées (substituants plus ou moins encombrants, interactions intermoléculaires). De petites variations de ces différents paramètres peuvent ainsi modifier la structure formée. De plus, certaines structures moléculaires peuvent apparaître sous un contraste différent alors qu'elles sont issues de la même formation.
- la réalisation contrôlée de surface à double propriété (SAMs mixtes, disulfures asymétriques), bien que très référencée, ne semble pas si évidente à maîtriser surtout lorsque les deux espèces en présence sont de nature bien différentes.

Maintenant, nous allons décrire les différentes techniques de caractérisation que nous avons plus particulièrement utilisées : STM, Caractérisations optiques et Mouillage. L'infrarouge n'ayant été que peu utilisé, la description du montage expérimental est donc en annexe (page 245).

II. Méthodes expérimentales

3. La microscopie à effet tunnel, sonde du nanomètre

CONTENU

3.1 Principe physique de la jonction tunnel	66
3.1.1 Barrière de potentiel unidimensionnelle	67
3.1.2 Modèle de Simmons : barrière asymétrique 1D	68
3.1.3 Modèle de Tersoff et Hamann	69
3.2 Mise en pratique expérimentale	70
3.2.1 Le montage	70
3.2.2 Les environnements d'acquisition	71
3.2.3 Préparation des électrodes	72
3.3 La luminescence induite par la pointe STM	74
3.3.1 Conditions et montage	74
3.3.2 Exemple d'application : électro-luminescence d'alcanes thiols	74

La microscopie à effet tunnel est une technique dite de sonde locale, et son intérêt majoritaire provient des très bonnes résolutions latérales (dans le plan (x,y)) et axiale (axe pointe-surface) qu'elle permet d'atteindre. Les résolutions latérales sont ainsi de l'ordre de la fraction du nanomètre et vont être essentiellement liées à la taille de l'apex de la pointe utilisée et du type de système sondé. Si nous utilisons le principe de diffraction d'un champ électromagnétique donné grossièrement par $\lambda/2n$, on comprend bien qu'en ayant recours à un champ d'électrons les résolutions obtenues seront bien en dessous de celles permises par l'utilisation des photons. Lors d'une excitation électronique, la quantité de mouvement des électrons peut être associée à une longueur d'onde électronique, λ_{elec} , grâce à l'équation de de Broglie :

$$\lambda_{elec} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \quad (3.1)$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} h : \text{constante de Planck } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 4,13 \cdot 10^{-15} \text{ eV.s, avec : } 1\text{J} = 6,25 \cdot 10^{18} \text{ eV} \\ p : \text{quantité de mouvement associé à l'électron } p = mv \\ m_e : \text{masse de l'électron } m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 511 \text{ keV}/c^2 \\ e : \text{charge de l'électron } e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ U : \text{potentiel électrique accélérant les électrons, homogène en dimension au rapport } [J/C] \end{array} \right.$$

Dans ce système d'unité, on considère que $eU = 1 \text{ eV}$ correspond à l'application d'une différence de potentiel de $1V$. On trouve alors que pour une énergie d'un électron-volt, la longueur d'onde de De Broglie associée à la dualité onde-corpuscule pour un électron est d'environ 4 \AA . Bien qu'il s'agisse d'une résolution ultime généralement non atteinte expérimentalement à cause des défauts du système d'imagerie (aberrations des systèmes en microscopie électronique ou présence d'une sonde locale en STM), ce résultat permet d'expliquer la très bonne résolution spatiale associée aux techniques d'imagerie utilisant ces particules.

La résolution axiale de la microscopie à effet tunnel, est quant à elle directement liée à la nature évanescence du courant électronique tunnel. Associé à une région a priori interdite en physique classique, le champ qui sonde notre système observe une décroissance exponentielle avec la distance traversée¹⁶⁶. Cet instrument nous renseigne sur les propriétés électroniques à l'échelle moléculaire, puisque nous sondons en réalité les états électroniques les plus externes (électrons du niveau de Fermi). Le contrainte est par conséquent de travailler avec des systèmes uniquement conducteurs.

3.1. Principe physique de la jonction tunnel

Il semble nécessaire de rappeler ce que sont ces conditions dites « tunnels » et pourquoi elles permettent d'obtenir des renseignements électroniques sur le système étudié, sans toutefois entrer dans les détails puisque nous pouvons rencontrer un grand nombre d'ouvrages qui y sont déjà consacrés^{167–170} (et références associées).

En 1928, Folwer et Nordheim prédisent théoriquement l'existence d'un régime tunnel dans le vide. Mais l'histoire expérimentale débute en 1972 avec l'invention du *topographiner* par l'équipe de R.Young. Cet instrument possédait alors une résolution de quelques dizaines de nanomètres. La pointe était distante de l'échantillon d'environ 100 nm , et il était nécessaire d'appliquer quelques kilovolts pour obtenir une topographie. Néanmoins, il ne s'agissait pas à proprement parler de conditions tunnels d'imagerie, mais plutôt d'une imagerie par émission de champ (régime de Fowler-Nordheim). Ce système restait donc limité à l'étude de métaux puisque les amplitudes des champs utilisés n'auraient pas permis d'imager des échantillons organiques sans détérioration.

Quelques années plus tard, en 1978, E.C. Teague a montré pendant sa thèse qu'il était possible d'obtenir un courant tunnel entre des électrodes d'or sous vide dans des conditions proches de celles utilisées aujourd'hui. Il a ainsi pu mesurer la distance entre la pointe et l'échantillon. Ses travaux sont peu connus et n'ont été publiés qu'en 1986 après la remise du prix Nobel à G. Binnig et H. Rohrer pour la mise au point du premier microscope à effet tunnel tel qu'on l'entend aujourd'hui, c'est-à-dire associé à une technique de balayage. Il semble néanmoins que le même type de courbes expérimentales avaient été obtenues par E.C. Teague¹⁷¹.

Issu de la physique des solides, le STM a permis pour la première fois d'imager l'arrangement atomique d'une surface métallique dans l'espace réel et non plus d'obtenir des informations de périodicité dans l'espace réciproque. Aujourd'hui, grâce à d'importantes avancées technologiques réalisées au niveau des céramiques piezo-électriques notamment, cet instrument est devenu un outil indispensable pour avoir accès à des résolutions spatiales nanométriques.

166. C. GIRARD et al. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 893–938, 2000.

167. G. BINNIG et al. *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 615–629, 1987.

168. K. MORGENSTERN et al. *P.S.S. B*, **250**, 1671–1751, 2013.

169. F. BESENBACHER. *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1737–1802, 1996.

170. C. GIRARD et al. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 893–938, 2000.

171. C.C.M. MODY. MIT-Press, 2011.

3.1.1 Barrière de potentiel unidimensionnelle

En règle générale, une jonction tunnel est décrite dans une première approximation par une barrière de potentiel carrée à une dimension, de hauteur V_0 qui distingue ainsi trois régions de l'espace :

1. $z \in [-\infty; 0]$: zone métallique, soit la première électrode : considérons ici la surface
2. $z \in [0; d]$: zone de vide séparant les deux électrodes
3. $z \in [d; +\infty]$: zone métallique, soit la seconde électrode ; dans ce cas la pointe

Cette barrière de potentiel modélise en réalité la frontière entre l'électrode métallique et le vide, puisque l'énergie potentielle des électrons est plus faible à l'intérieur du matériau, pointe ou surface, car ils ressentent l'attraction des autres électrons du métal.

Lorsque l'énergie de l'électron est inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel ($E < V_0$), la mécanique quantique permet un passage d'électrons de la région 1 vers la région 3 via la région 2, ce qui est interdit par la mécanique classique (les calculs de transmission d'une barrière de potentiel peuvent être retrouvés, par exemple, dans le livre de mécanique quantique de C. Cohen-Tannoudji¹⁷²). Ainsi, la probabilité de présence d'un électron est non nulle dans la zone 2, à l'intérieure de la barrière de potentiel. Il est alors possible de lui attribuer un coefficient de transmission. Dans l'hypothèse de barrières épaisses $\kappa d \gg 1$, ($d = 1$ nm correspond à ce cas), une approximation de ce coefficient de transmission T peut être donnée :

$$T = \frac{|\varphi_1|^2}{|\varphi_3|^2} \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2\kappa d} \quad (3.2)$$

où $\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar}$ est appelée la constante de décroissance.

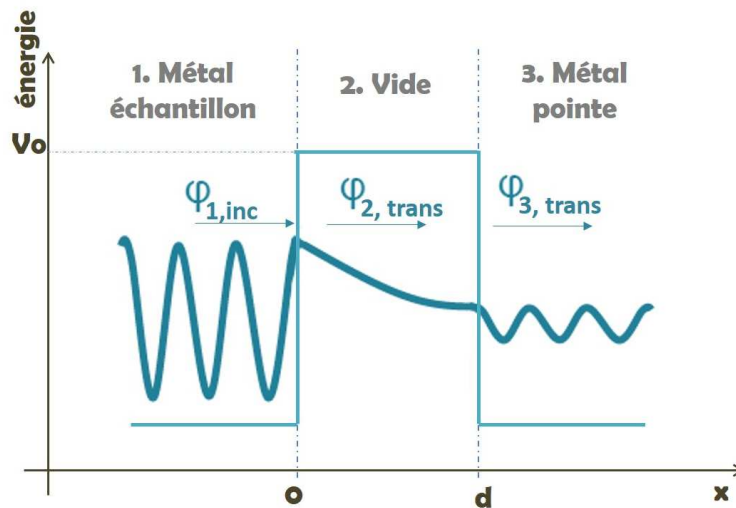


Figure 3.1 – Représentation d'une jonction tunnel par une barrière de potentiel à une dimension pour un électron arrivant de gauche à droite à une énergie E . A chaque interface ($x = 0$ et $x = d$), certains sont transmis et d'autres sont réfléchis, seules les fonctions d'ondes transmises sont ici représentées.

Bien que ce modèle soit très simpliste, on retrouve déjà la dépendance exponentielle décroissante associée à la fonction d'onde électronique à l'intérieur de la barrière tunnel, qui est donc de nature évanescente.

172. C. COHEN-TANNOUDJI et al. sous la dir. d'HERMANN 1997.

3.1.2 Modèle de Simmons : barrière asymétrique 1D

Chacune des électrodes possède localement un certain champ électronique dépendant notamment de la nature du métal dont elles sont constituées (niveau d'énergie de Fermi dépendant du travail de sortie du métal considéré). Si l'on approche suffisamment près ces deux électrodes, ces deux champs vont pouvoir s'hybrider. Un passage d'électrons peut ainsi s'établir. En règle générale, les deux électrodes métalliques possèdent des niveaux d'énergie de Fermi quasi-équivalents et donc seuls très peu d'électrons pourront transiter de l'une vers l'autre. Ainsi, le courant moyen est nul. La solution consiste à appliquer un potentiel V_t à l'une des deux électrodes. La différence de potentiel ainsi établie permet d'augmenter la différence entre les niveaux de Fermi des deux électrodes d'une énergie eV , et donc d'augmenter les canaux de transmission des électrons. Le passage des électrons étant favorisé dans un sens particulier, le courant tunnel devient alors détectable. On parle alors de barrière tunnel asymétrique.

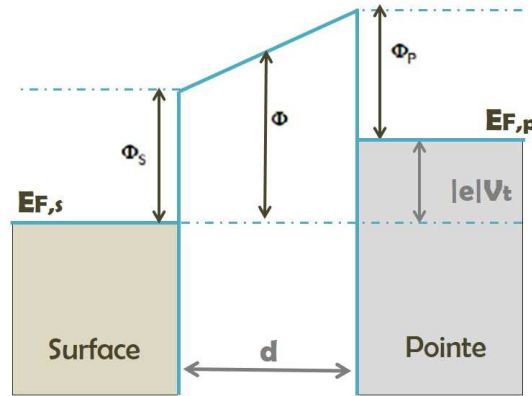


Figure 3.2 – Barrière tunnel asymétrique par l'application d'une tension entre la surface et la pointe, ce qui induit un déplacement énergétique des niveaux de Fermi.

Dans notre cas, c'est à l'échantillon que nous appliquons une différence de potentiel par rapport à la pointe. De plus, nous travaillons souvent, mais pas systématiquement, en tensions appliquées négatives. Ceci implique que les électrons transitent des états occupés de la surface vers les états inoccupés de la pointe.

Avant le développement de la microscopie à effet tunnel, Simmons, en 1963, avait développé un modèle similaire de barrière tunnel asymétrique sous l'effet de la tension tunnel V_t appliquée¹⁷³. L'expression du courant tunnel de Simmons montre alors sa proportionnalité avec la tension tunnel appliquée, V_t , et observe bien la décroissance exponentielle pointe-surface, d .

$$I_t \propto V_t e^{-2\kappa d} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar} \quad (3.3)$$

$$\text{et : } \begin{cases} I_t & : \text{courant tunnel} \\ V_t & : \text{tension appliquée à l'une des électrodes} \\ \Phi & : \text{hauteur moyenne de la barrière tunnel} \\ m_e & : \text{masse de l'électron} \\ \hbar & : \text{constante de Planck réduite} \end{cases}$$

Etant toujours issue d'une modélisation unidimensionnelle, cette expression reste encore insuffisante pour interpréter les images STM réellement obtenues. Plusieurs approches prenant en compte la tri-dimensionnalité de la jonction ont donc été développées en se basant sur les

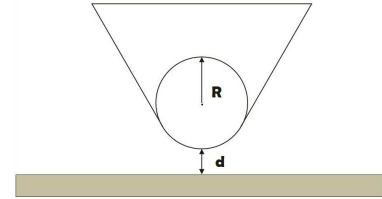
173. J.G. SIMMONS. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793–1803, 1963.

descriptions des orbitales atomiques et électroniques de la surface, de la pointe et des adsorbats ; ce qui est effe un peu plus réaliste. Le modèle le plus couramment présenté étant celui de Tersoff et Hamann¹⁷⁴ bien que ce ne soit pas le seul^{175–177}.

3.1.3 Modèle de Tersoff et Hamann

Tersoff et Hamann utilisent le formalisme du Hamiltonien de transfert pour le courant tunnel développé auparavant par Bardeen, et l'appliquent à une jonction tunnel décrite par plusieurs hypothèses :

- la pointe est modélisée par une sphère de rayon de courbure R , de centre \vec{r}_0 , dont les fonctions d'onde des états électroniques sont des orbitales sphériques s .
- la surface est considérée comme infiniment plane et est située à une distance d de la pointe.
- la tension tunnel appliquée est faible devant le travail de sortie du métal Φ et beaucoup plus importante que kT , (hypothèse de basse température) : $kT \ll e|V_t| \ll \Phi$.
- nous travaillons toujours dans l'hypothèse de barrière épaisse : $\kappa d \gg 1$
- les travaux de sortie des électrons venant de la pointe ou la surface sont équivalents



Le courant tunnel s'écrit alors :

$$I_t = \alpha V_t \rho_p(E_F) \rho_s(\vec{r}_0, E_F) e^{-2\kappa R} \quad (3.4)$$

où :

$$\alpha = \frac{8\pi^3 \hbar^3 e^2}{m_e^2} R^2 e^{2\kappa R} \quad (3.5)$$

$$(3.6)$$

$$\rho_s(\vec{r}_0, E_F) \propto e^{-2\kappa d} \quad (3.7)$$

$$(3.8)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar} \quad (3.9)$$

avec :

- | | | |
|---|--------------------------|--|
| { | $\rho_s(\vec{r}_0, E_F)$ | : densité locale des états électroniques de la surface au voisinage du niveau de Fermi et au centre de courbure de la pointe \vec{r}_0 |
| | $\rho_p(E_F)$ | : densité locale des états électroniques de la pointe au voisinage de Fermi |
| | k | : longueur de décroissance de la fonction d'onde dans le vide |
| | Φ | : travail de sortie moyen de la pointe et de la surface |
| | m_e et e | : masse et charge de l'électron |
| | \hbar | : constante de Planck réduite |
| | d | : distance entre l'apex de la pointe et la surface |
| | R | : rayon de courbure locale de la pointe |

Cette équation montre que le courant tunnel est proportionnel à la densité locale des états électroniques de la surface, $\rho_s(\vec{r}_0, E_F)$ au voisinage du niveau de Fermi par le centre de la pointe

174. J. TERSOFF et al. *Phys. Rev. B*, **31**, 805–913, 1985.

175. B.N.J. PERSSON et al. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 339–342, 1987.

176. S. CIRACI. In : *Theory of Tip-Sample Interactions*. Roland WIESENDANGER et al., éd. T. 29, 179–206. Springer Berlin Heidelberg, 1993.

177. P. SAUTET et al. *Phys. Rev. B*, **38**, 12238–12247, 1988.

r_0 . Ainsi, une image STM correspond, en mode courant tunnel constant, à une cartographie d'iso-densité des états électroniques. La majeure partie du courant tunnel transite par l'atome le plus proche de la surface de l'échantillon.

Une variation d'un angström de la distance d implique une variation du courant tunnel d'environ un ordre de grandeur, ceci explique la très bonne résolution en z de cette technique. En effet, pour un métal tel que $\Phi \approx 4 \text{ eV}$; $\kappa = \sqrt{2m_e\Phi}/\hbar = 1,025 \text{ \AA}^{-1}$. Alors, la différence de courant tunnel est telle que $I_1/I_2 = e^{-2\kappa(d_1-d_2)} \approx 8$ pour une différence de distance $d_1 - d_2 = 1 \text{ \AA}$.

3.2. Mise en pratique expérimentale

3.2.1 Le montage

En pratique, on comprend bien que la pointe devant être distante d'environ un nanomètre de la surface, il n'est pas possible de le faire directement à l'œil. Ainsi, la phase d'approche se fait en deux temps :

- par réglage grossier assisté par une caméra qui permet un grossissement de la surface à l'endroit où la pointe va se placer. Le reflet de la pointe sur la surface permet d'assurer une distance de quelques micromètres.
- par réglage fin où une approche automatique, effectuée avec un moteur pas-à-pas et associé à l'élongation de la céramique piézo-électrique, permet d'atteindre le contact tunnel. La phase de réglage grossier permet une approche automatique de l'ordre de quelques minutes.

Le balayage de la pointe en (x,y) s'effectue sur de très petites distances, fraction de l'angström, puisqu'une image est constituée d'un grand nombre de points de mesures, où le contrôle de la valeur du courant de consigne est vérifiée par la boucle de régulation, avant d'aller au point suivant (en réalité à intervalles de temps choisis). Ces petits déplacements sont obtenus grâce à un tube céramique piezo-électrique, auquel est fixée la pointe, qui se déforme lors de l'application d'une différence de potentiel entre ses électrodes $\pm x; \pm y$.

Lorsque nous travaillons avec la boucle de régulation active sur l'axe z , cela signifie que le courant tunnel, recueilli au niveau de la pointe, et en réalité transformé par la suite en tension, est contrôlé par rapport au courant de consigne choisi pour l'acquisition. La correction est en suite effectuée par l'application d'une tension à la céramique piézo-électrique qui relève plus ou moins la pointe avant d'aller au point suivant de mesure. Ainsi, pour une densité électronique de la surface constante, la distance entre la pointe et la surface reste constante, (mode courant constant, voir paragraphe suivant) et l'image STM obtenue reflète le déplacement en z en fonction du plan (x,y) .

Dans les conditions dites « habituelles » d'imagerie, nous utilisons un courant d'environ 10 pA , pour une tension appliquée de 1 V . Etant donnée l'échelle à laquelle se situe ce phénomène, on comprend facilement que les signaux recueillis vont être très faibles. Ainsi, les conditions extérieures peuvent très facilement perturber la détection du courant tunnel. Nous avons d'ailleurs été amenés à améliorer le rapport signal-sur-bruit de notre montage expérimental afin de diminuer le courant tunnel d'imagerie et le décalage de celui-ci au cours du temps. Il est, dans notre cas, nécessaire que le courant tunnel recueilli par la pointe STM soit le plus proche possible de l'entrée de l'amplificateur opérationnel, qui transforme et amplifie le courant détecté en tension mesurable pour le système de régulation.

Nos dispositifs expérimentaux ont été entièrement réalisés au laboratoire en collaboration avec les mécaniciens et électroniciens. Le logiciel d'acquisition a été implémenté par F. Charra et le logiciel de traitement d'images par L. Douillard. Les études présentées ici ont été réalisées sur deux dispositifs expérimentaux dont un se trouve associé à un statif de microscope inversé. Dans les deux cas, les dispositifs des STM sont placés sur des tables anti-vibrations mécaniques à coussin d'air et leurs pièces sont indépendantes de la salle « commune » d'acquisition afin d'évi-

ter les perturbations acoustiques. De plus, leur circuit électrique est isolé du circuit électrique courant.

Les modes d'imagerie

Il existe globalement deux modes d'imagerie STM :

1. Le premier mode possible est appelé à hauteur constante où la boucle de régulation en z n'est pas activée. C'est-à-dire que l'image est construite à partir des variations du courant tunnel enregistrées alors que l'élongation de la céramique piézo-électrique à laquelle est fixée la pointe est fixe. Cette technique permet donc d'imager beaucoup plus vite, mais elle reste limitée à l'utilisation de surfaces très planes et de petites aires d'imagerie. En effet, la pointe étant maintenue à une hauteur fixée au-dessus de la surface, si, au cours de son balayage, elle rencontre un défaut important, alors elle se déformera très probablement.

2. Le second mode, ou courant constant, est celui utilisé dans ces travaux et généralement préféré. Il travaille avec la boucle de régulation ce qui signifie que la valeur du courant est régulée autour d'une valeur de consigne définie par l'opérateur. Cette valeur de consigne définit une distance pointe-échantillon donnée. Celle-ci doit être toujours maintenue quelques soient les défauts et reliefs de la surface imagée : cela signifie que dès que le courant varie, la boucle de régulation agit sur la céramique piézo-électrique et donc sur la position de la pointe par rapport à la surface. Ainsi, lorsque la pointe rencontre une marche par exemple, l'action de la boucle de régulation impliquant une déformation de la céramique piézo-électrique entraîne la levée de la pointe.

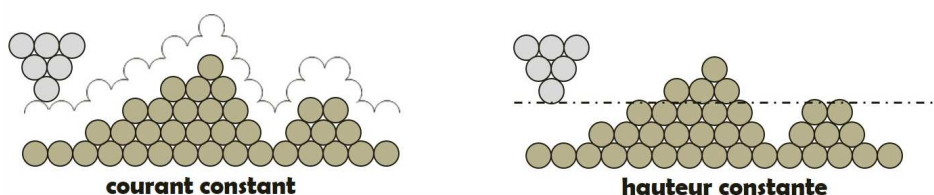


Figure 3.3 – Représentation des modes d'imagerie en STM - illustration adaptée de¹⁷⁸.

3.2.2 Les environnements d'acquisition

Les acquisitions de microscopie à effet tunnel peuvent se faire dans différents types d'environnement :

- à l'air : la pointe et le système (surface + couche moléculaire) sont séparés de l'air ambiant. Généralement, l'imagerie est assez difficile à cause des interactions avec les molécules d'eau, possédant une certaine polarité, qui peuvent modifier les propriétés électroniques du système. Certains microscopes peuvent être placés sous atmosphère protectrice d'azote ou d'argon pour contourner cette limitation.
- à l'interface liquide/solide : la jonction pointe-surface est immergée dans un liquide non polaire et hydrophobe, le reste de l'échantillon étant à l'air (voir figure 3.4). Contrairement au cas précédent, l'imagerie est généralement plus stable puisque le courant tunnel est moins perturbé par les conditions environnantes. Dans le cas d'observations STM de couches physiosorbées auto-organisées sur HOPG, ce liquide sert à dissoudre les molécules d'intérêt.
- sous Vide et Ultra Haut Vide, à température ambiante ou à basse température (jusqu'à quelques milli-Kelvin) : dans ces techniques, il n'y a évidemment plus ou peu d'effets d'interaction avec

178. N. WITKOWSKI et al. Notes de TP sur la microscopie à effet tunnel disponibles en ligne

les molécules environnantes et le système sondé, ce qui implique une plus grande stabilité d'imagerie, et la possibilité de travailler à de plus bas courants. Lorsque l'on rajoute le contrôle vers de très basses températures on peut obtenir des systèmes d'étude quasi-modèles (agitation thermique devenant très faible). Dans ce dernier cas de figure, il peut être alors possible de visualiser la séparation entre les bandes HOMO et LUMO dans certains cas. Néanmoins, il s'agit d'un système assez lourd à mettre en place puisque les échelles de temps sont importantes (mise en place du vide, insertion des échantillons et de la pointe) et donc coûteux.

Quels que soient les environnements utilisés, des problèmes de dérive inhérents à l'homogénéisation de la température du système complet sont présents.

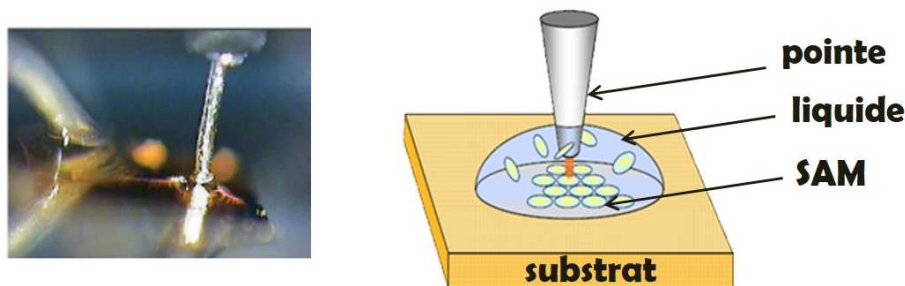


Figure 3.4 – Photographie et représentation schématique de l'interface liquide-solide : seules l'extrémité de la pointe et la surface directement à proximité se trouvent immergées. Le solvant utilisé doit être peu volatil sur la durée des expériences, non conducteur et hydrophobe (nous utilisons dans notre cas, du phényloctane ou du tétradécane)-photographie issue de la thèse de A. Bocheux¹⁷⁹.

3.2.3 Préparation des électrodes

Avant chaque expérimentation STM, quelques travaux préparatoires sont nécessaires tant au niveau de la pointe que des surfaces utilisées.

La pointe

Généralement, nous avons utilisé une pointe propre et coupée mécaniquement à partir d'un fil de platine-iridium de 250 μm de diamètre. Cette méthode nous procure des apex constitués de quelques atomes qui seront ceux qui sonderont le système. Les dimensions typiques des apex obtenus par cette méthode vont de quelques angströms à quelques dizaines d'angströms. Les mesures de luminescence ont quant à elle été réalisées avec des pointes en or préparées de la même manière. Il faut savoir que ces pointes sont très déformables étant donné la ductilité de l'or pur.

Le problème de cette méthode de fabrication est le manque de reproductibilité. Il faut préciser qu'il existe une seconde méthode de fabrication : la voie électro-chimique. Le fil est immergé dans une solution d'électrolytes, et l'ensemble constitue un système électrique fermé (voir rapport de stage de P. Hsia). En faisant passer du courant dans le fil, il y a localement un transfert électronique au niveau du ménisque d'entrée de ce fil dans la solution, et l'attaque électro-chimique commence. Au fur et à mesure que celle-ci se déroule, le fil s'amincit prenant une forme conique. Au moment où l'extrémité attaquée se détache du fil, le circuit électrique devient ouvert, et l'attaque se termine. Par cette méthode, il est possible de réaliser des apex d'une dizaine de nanomètres, mais la reproductibilité ne semble pas non plus si évidente. De plus, ces attaques produisent des pointes très effilées sur quelques millimètres, ce qui induit des problèmes de stabilité mécanique dans notre montage STM, contrairement aux pointes coupées

¹⁷⁹. A. BOCHEUX. *Maîtrise des processus opto-électroniques d'architectures moléculaires π conjuguées : auto-assemblages et sonde locale*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2011.

mécaniquement qui peuvent être très courtes. Enfin, le dernier désavantage de cette technique dans notre cas, est que l'attaque se faisant par l'intervention d'espèces ioniques, l'apex peut donc être contaminée.

Préparation des surfaces

Au<111> sur Mica :

Ce substrat nécessite deux étapes de préparation.

1. La première est la fabrication des échantillons d'or par la méthode de l'épithaxie sous vide sur des surfaces de mica fraîchement clivées. En effet, le mica, qui est un minéral dans la nature et que l'on peut retrouver dans certaines roches comme le granite, existe sous la forme de feuillets et cristallise selon un réseau de paramètre de maille proche de celui de l'or. L'évaporation s'effectue dans une enceinte sous une pression d'environ 10^{-7} mbar pour éliminer le maximum de contaminants. Des pépites d'or de pureté 99.999%, sont portées à fusion dans un creuset en alumine. Une fois la température de fusion atteinte (de l'ordre de 1000°C), l'or commence à s'évaporer et à se déposer sur les feuillets de mica. Les premières couches atomiques sont peu cristallines, le temps que le paramètre de maille s'établisse à partir de celui du mica. La vitesse de croissance de la monocouche est contrôlable avec le courant apporté pour chauffer le creuset contenant l'or. Celle-ci ne doit pas être trop lente pour éviter que les contaminants résiduels dans l'enceinte s'adsorbent en même temps que l'or et perturbent son organisation. Elle ne doit pas être trop rapide non plus pour que les atomes puissent s'organiser et former un cristal ordonné. L'épaisseur d'or déposée est contrôlée par le changement en fréquence d'une balance à quartz refroidie par une circulation d'eau.

2. A la suite d'une évaporation, nous disposons d'une plaquette d'or évaporé d'une surface d'environ 64 cm², conservés à part mais à l'air. Ainsi, avant chaque réalisation de monocouches, nous y découpons, avec des ciseaux propres, un échantillon d'or d'une surface typiquement d'environ 0,6 cm² pour les observations en microscopie à effet tunnel, et environ le double pour les expériences de mouillage. Cet échantillon est ensuite nettoyé à l'éthanol puis flammé sous une flamme d'hydrogène. Cette action consiste à éliminer les contaminants résiduels, et à refondre les plans atomiques de surface pour obtenir la reconstruction en chevrons déjà abordée. Immédiatement après, nous immergeons ces substrats dans des solutions de molécules, ici thiolées, dont les conditions d'immersion seront présentées à la partie des résultats.

* Si la procédure d'évaporation d'or semble assez simple à réaliser, certains paramètres sont tout de même délicats à contrôler. Ainsi, avant l'évaporation de l'or, le substrat de mica est d'abord chauffé pendant plusieurs jours à une température supérieure à 200°C. Si cette opération n'est pas réalisée, il est alors difficile de réussir à flammer correctement la surface lors de la deuxième étape préparatoire. Le mica « dégaze » en créant des cratères à la surface de l'or, ce qui lui donne un aspect pailleté. Si par contre, il est chauffé trop longtemps ou porté à une température trop importante, l'or prend cet fois-ci un aspect laiteux. Dans les deux cas, les surfaces d'or obtenues présentent des terrasses assez petites (quelques dizaines de nanomètres carrés), rendant moins sereines les acquisitions en STM, et il devient difficile d'observer la reconstruction typique en chevrons.

HOPG :

Ici, les échantillons de graphite sont commerciaux. Ils ont des dimensions de 1 cm × 1 cm de côté et une épaisseur initiale d'environ 2 mm. Avec un échantillon, il est donc possible de réaliser de nombreuses observations. Le graphite qui est constitué d'une succession de feuillets de graphène, se nettoie à l'éthanol et à l'acétone puis se clive tout simplement avec du ruban

adhésif. En effet, les feuillets supérieurs, contaminés, rugueux, adhèrent à celui-ci, et laissent disponibles les feuillets inférieurs propres et de terrasses généralement importantes.

3.3. La luminescence induite par la pointe STM

Comme nous l'avons vu dans la partie 1.1, la microscopie à effet tunnel n'est pas « uniquement » un outil d'observation, mais il permet également de caractériser les propriétés de luminescence d'une jonction tunnel associée à la pointe, à la surface et aux adsorbats moléculaires présents.

3.3.1 Conditions et montage

Il faut savoir que les conditions d'imagerie sont généralement difficiles par rapport à une imagerie topographique habituelle. Les courants utilisés sont de l'ordre de plusieurs centaines de picoAmpères et peuvent atteindre le nanoAmpère, ce qui est environ 10 à 100 fois plus important qu'en imagerie habituelle. Dans ces conditions, la pointe est alors tout proche de la surface métallique et peut donc dégrader ou désorganiser la monocouche moléculaire.

Les tensions appliquées sortent également des conditions normales d'imagerie. En effet, habituellement, une tension d'un volt est appliquée au système, et généralement des instabilités d'imagerie arrivent vers l'application d'une tension d'environ 1,5 V. Ici, nous devons être à une tension suffisante pour permettre l'émission d'un photon, il est alors nécessaire d'appliquer au minimum 1,6 à 1,7 V voire plus.

Dans notre montage, les photons émis par la jonction sont détectés par un compteur de photons dont le bruit intrinsèque de détection est d'environ 30 coups/s. Le montage optique est constituée d'une lentille plan-convexe placée devant la pointe du microscope à effet tunnel et d'une lentille convergente placée devant le détecteur. Pour réaliser l'alignement optique, il est donc nécessaire de recréer l'image de la jonction pointe-surface sur la zone sensible du détecteur. En pratique une source lumineuse annexe, un pointeur laser rouge, permet d'éclairer la jonction pour effectuer le réglage de la lentille plan-convexe. Son alignement est considéré comme correct lorsque une image nette des faisceaux diffusés au niveau de la jonction est obtenue sur un écran placé juste devant l'ensemble lentille convergente-détecteur. Des réglages plus fins peuvent ensuite être réalisés sur l'ordinateur pendant l'acquisition, la lentille plan-convexe étant montée sur des moteurs pas-à-pas contrôlables à distance.

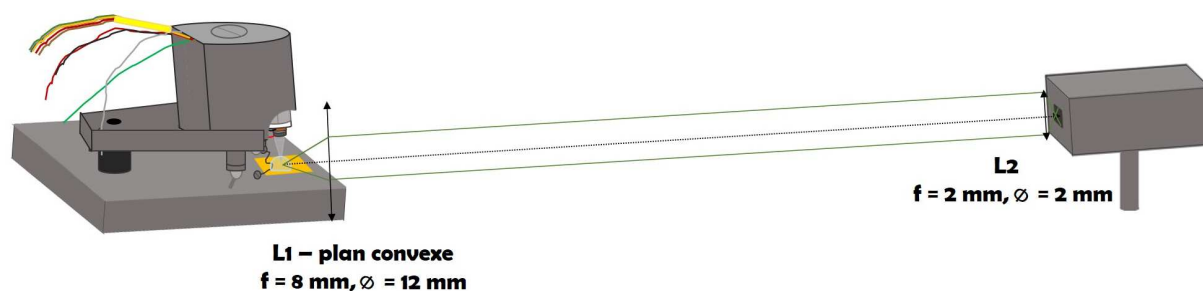


Figure 3.5 – Représentation schématique et non à l'échelle du montage optique pour la collection des photons émis dans la jonction tunnel à l'interface liquide-solide.

3.3.2 Exemple d'application : électro-luminescence d'alcane thioles

Nous nous sommes intéressés à la luminescence sous pointe STM d'alcane thioles (dodecanethiols $C_{12} - SH$ et thiol « amine » $NH_2 - C_{11} - SH$) recouverts d'une couche de polymères

fluorescents (voir figure 3.6). L'idée était d'obtenir de la luminescence des polymères alors espacés de la surface d'or par une couche isolante d'alcane thiols.

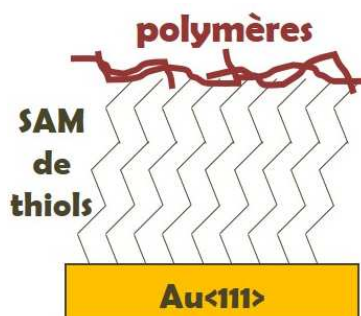


Figure 3.6 — Représentation très schématique du système étudié : polymères déposés sur une SAM préformée d'alcane thiols.

Nous avons ainsi étudié deux systèmes :

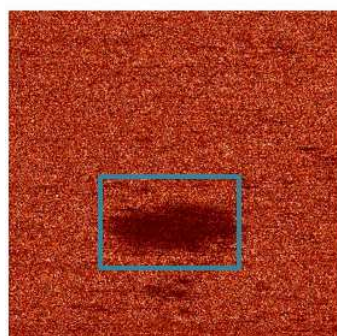
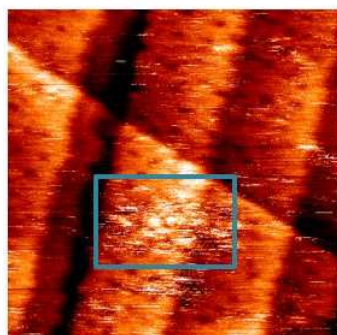
- dodecanethiol recouvert de polythiophènes
- thiol amine recouvert de PPV (Poly-Phenyl-Vinylène) : le PPV est chargé négativement en solution et le thiol à terminaison amine s'oxyde en NH_3^+ dans l'éthanol, solvant utilisé pour les incubations. Il est donc a priori possible de stabiliser le polymère sur la monocouche de thiol par la création de liaisons électrostatiques.

Dans les deux cas, la procédure de fabrication des échantillons est identique : il s'agit tout d'abord de créer une monocouche d'alcane thiols, puis après l'incubation, de déposer une goutte diluée de la solution de polymères. Ensuite, l'échantillon est observé en STM à l'interface liquide-solide.

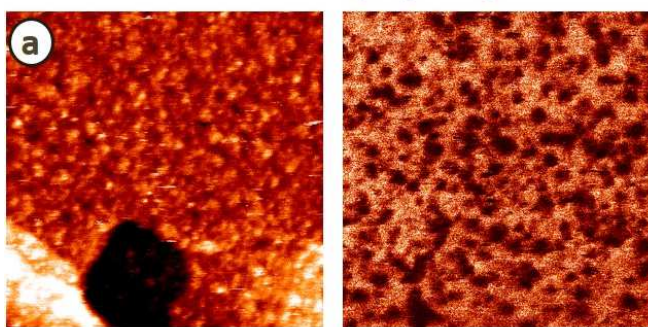
Dans les conditions nécessaires à l'émission de tunnel, il devient assez difficile d'obtenir la résolution moléculaire que nous n'avons d'ailleurs pas spécialement cherchée à obtenir. Le but étant déjà d'observer le comportement de nos systèmes d'alcane thiols sous la pointe d'or, très malléable. Quel que soit le système étudié, dodecanethiol, thiol « amine » et par extension le mélange en surface de ces deux thiols, nous obtenons une dégradation très rapide de la luminescence obtenue sous la pointe dès que la tension est portée aux environs de 1,5 V (voir figure 3.7.(a)). Cet effet est plutôt progressif pour une tension comprise entre 1,5 et 1,9 V, mais devient immédiat lorsque la tension appliquée à l'échantillon est de 2,2 V. Cet effet est d'ailleurs associé à une modification de la topographie, puisqu'il est très facile de retrouver les zones précédemment imagées (encadré bleu). Il est donc bien possible que la SAM se dégrade sous ces fortes conditions.

On pourrait penser qu'après le dépôt du polymère fluorescent cet effet soit moins marqué. En réalité, le comportement général est identique : une dégradation progressive a lieu en-dessous de 2 V et est instantanée dès l'application d'une tension de 2,2 V (figures 3.7.(b) et 3.8).

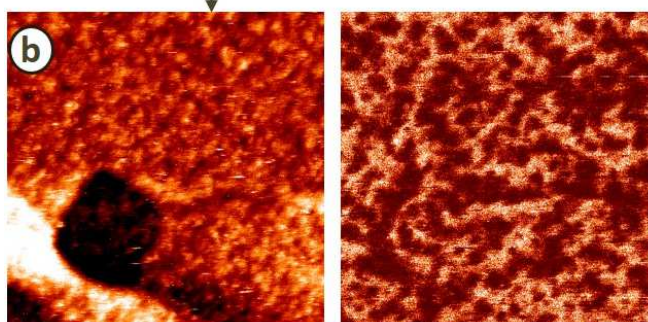
1. Dans le cas du système des dodecanethiols recouverts de polythiophènes, nous sommes très probablement en face de multi-couches. Les images STM nous montrent plutôt un ensemble de hauteur variable comportant de nombreuses protubérances (figure 3.7.(b)). La majorité d'entre elles sont corrélées avec une absence d'émission sur la cartographie de photons associée. La tension appliquée ici n'est pas suffisante pour permettre la transition d'un électron vers son état excité (l'énergie apportée par les électrons est inférieure à l'énergie de transition HOMO-LUMO). Il est donc très probable que simplement la présence locale de multi-couches (protubérances) modifie l'émission plasmonique de l'ensemble surface+pointe. On peut observer que plusieurs passages de la pointe sur la même zone entraînent une extension des zones

Mélange de thiols

(a) Agrandissement sur une zone précédemment imagée : on peut observer que l'extinction de photons mesurée est associée à une modification topographique de la SAM - conditions : $75 \times 75 \text{ nm}^2$, $I_t = 1,3 \text{ nA}$, $V_t = -1,6 \text{ V}$.

Dodecanethiols et polythiophène**Topographie****Photons**

Après un aller-retour



(b) Après un aller-retour sur la même zone, les zones non émettrices de photons s'étendent. Il est probable que les polymères soient déplacés par la pointe en plus de la dégradation couramment observée sur ces systèmes. La majorité de ces zones non émettrices est corrélée à des irrégularités présentes sur la topographie (multi-couches) - conditions : $80 \times 80 \text{ nm}^2$, $I_t = 0,8 \text{ nA}$, $V_t = -1,7 \text{ V}$.

Figure 3.7 – Présentation de l'extinction de luminescence sur différentes SAMs.

non émettrices pour arriver jusqu'à une extinction complète. Ce comportement est donc similaire à celui des systèmes « simples » d'alcane thiols mais la détérioration semble être au départ un peu plus localisée. Il est possible que la pointe déplace les polymères au fur et à mesure du temps et entraîne donc une modification des propriétés d'émission en plus de détériorer la couche sous-jacente de thiols.

2. Pour le système d'une SAM de thiols amine recouverte de PPV (figure 3.8), l'imagerie topographique n'est pas si différente d'une SAM de thiols malgré la présence de quelques irrégularités. Il est probable que la pointe balaie de nouveau les polymères déposés en surface. Leur présence a en effet été vérifiée par des mesures de mouillage qui indiquent qu'après dépôt du polymère, l'angle de contact décroît d'environ 15° par rapport à une SAM pure de thiols amine. L'influence du solvant dans lequel baigne le PPV a également été vérifiée mais semble plutôt augmenter l'angle de contact de quelques degrés. De nouveau, une détérioration systématique de l'émission de photons et de la monocouche est observée dès l'application des tensions nécessaires à l'émission de photons.

Ces expériences semblent indiquer que les systèmes thiolés ne supportent pas de fortes conditions de tension et de courant dans lesquelles nous travaillons pour l'émission de photons. Ces conditions impliquent par ailleurs que la pointe est très proche de la surface d'or, et doit donc désorganiser la monocouche.

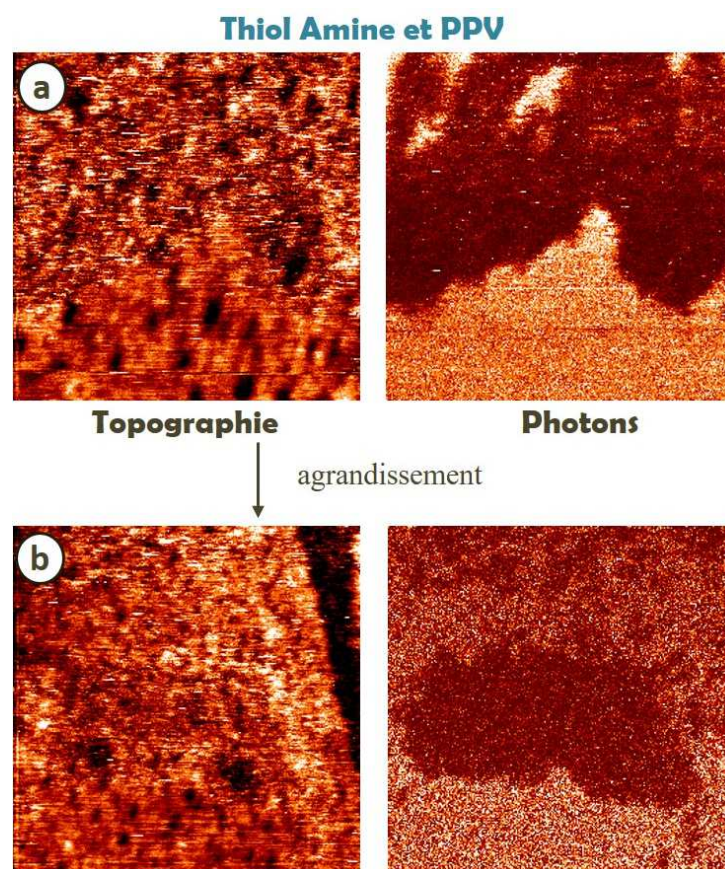


Figure 3.8 — Zone imagée présentant une extinction de luminescence de nouveau associée à des modifications topographiques (a) ; un agrandissement permet de retrouver très facilement cette précédente zone (b) - conditions : $50 \times 50 \text{ nm}^2$ (a) et $115 \times 115 \text{ nm}^2$ (b), $I_t = 1,5 \text{ nA}$, $V_t = -2,2 \text{ V}$.

4. Caractérisations optiques

CONTENU

4.1 La microscopie optique	79
4.1.1 Définition, développement et limite de résolution	79
4.1.2 Microscopie de fluorescence et confocale	81
4.1.3 L'excitation bi-photonique	83
4.2 Le montage expérimental	85
4.2.1 Mise en forme du faisceau	86
4.2.2 Plateforme d'excitation	87
4.2.3 Les acquisitions possibles	87
4.2.4 Volume d'excitation et objectifs	88
4.3 Résonance Plasmon de Surface	90
4.3.1 Le principe	90
4.3.2 Les méthodes	91

Dans cette partie, nous nous consacrons plus spécifiquement à la microscopie non linéaire par excitation laser à deux photons, ou microscopie bi-photonique. Généralement la microscopie optique est reliée aux techniques d'imagerie, ce qui n'est pas le cas ici. Cet outil nous a servi à caractériser les propriétés d'émission de systèmes auto-assemblés en surface grâce à leurs propriétés de fluorescence sous excitation bi-photonique. Un rappel assez général concernant la microscopie optique et à deux photons est donc fait ici, puis le montage expérimental utilisé sera plus spécifiquement détaillé dans la deuxième partie de ce chapitre.

Au cours de nos expériences sur les SAMs sur or formées par des entités azoïques (partie 3, chapitre 7, page 132), nous avons souhaité sonder la photo-isomérisation par des mesures de résonance plasmon de surface. Cette méthode, très sensible à l'indice optique environnant, est adaptée à la caractérisation de monocouches. Il est donc possible d'adapter ce type de mesure pour la mise en évidence d'un changement de conformation de groupements azobenzènes qui peuvent à la fois « se replier » et acquérir un moment dipolaire sous illumination UV.

4.1. La microscopie optique

4.1.1 Définition, développement et limite de résolution

Définition

Un microscope optique est un appareil d'imagerie composé de plusieurs lentilles (appelées communément objectif, lentille de tube et oculaire). Chacune de ces lentilles est composée de plusieurs verres et se trouve taillée afin d'être corrigée des aberrations chromatiques et sphériques. Ce système peut être illuminé par le dessous ou par le dessus (microscope inversé - Chevalier, Nachet milieu du XIX^e) et l'échantillon peut être observé soit par réflexion soit par transmission. Si aujourd'hui, nous disposons d'une technologie optique performante, malgré sa limitation physique due à la diffraction de la lumière, celle-ci est héritée de plusieurs siècles de perfectionnement.

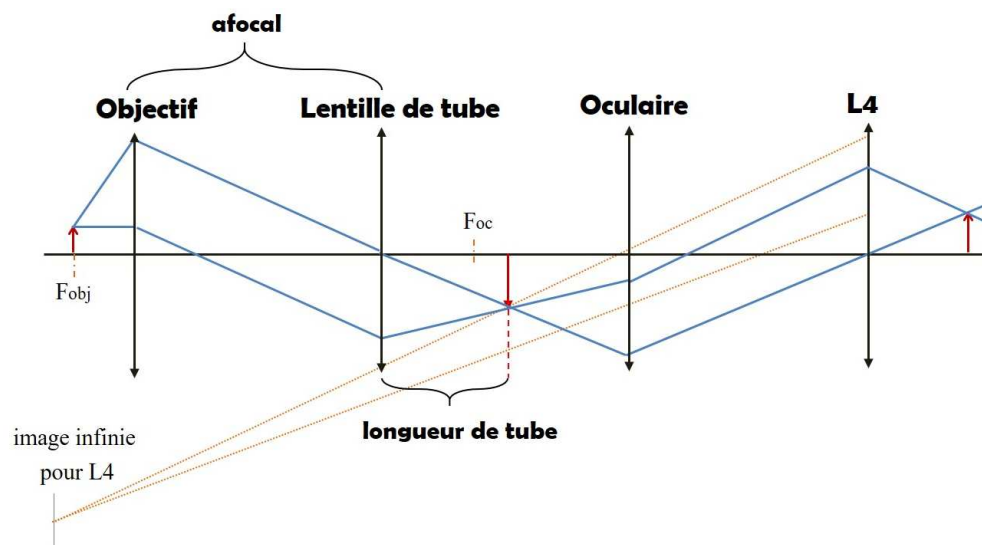


Figure 4.1 – Représentation simplifiée d'un microscope optique : l'objet est imagé par un système afocal (objectif + lentille de tube) puis par l'oculaire servant à ajouter un grossissement supplémentaire. Les rayons détectés à l'infini sont ensuite refocalisés par un système d'imagerie : œil ou lentille convergente, L_4 , pour un renvoi vers un détecteur. La lentille de tube peut éventuellement corriger des aberrations chromatiques, mais elle sert aussi à refocaliser l'image de l'objectif à l'infini.

Développement pour l'imagerie

L'idée de grossir des objets pour les rendre plus visibles à l'œil par l'utilisation d'un verre (principe de la loupe) est très ancienne puisque le premier morceau de verre poli retrouvé au Kurdistan actuel, est daté du VII^e siècle avant notre ère. Mais il faut attendre la fin du treizième siècle pour que cet outil serve à corriger la vue et le quatorzième siècle pour servir à l'observation scientifique.

En réalité deux grandes périodes semblent avoir coïncidé entre importants développements techniques de la microscopie et découvertes microscopiques, essentiellement biologiques.

La première correspond à la fin du XVI^e siècle et XVII^e siècle où différents montages se sont développés (1590 Jansen, 1609 Galilée, 1618 Fontana...). C'est d'ailleurs à cette période, en 1645, que le terme de microscopie a été officiellement admis par Demisiano. Cette époque est contemporaine d'un grand nombre d'observations et découvertes à l'échelle microscopique du milieu biologique (1660 Hooke et son traité *Micrographia*, Van Leeuwenhoek et ses deux cents microscopes, ...).

La seconde a lieu bien plus tardivement et succède aux premières explications théoriques apportées par Airy et Barlow à la fin du XVIII^e siècle. A cette époque d'autres avancées techniques sont également apportées comme les premiers objectifs à immersion (Lister, Amici) et achromatiques, ainsi que de nouveaux éclairages plus performants (Abbe, Köhler). Tout ceci permet de nouveau, de grandes avancées scientifiques : la mise en évidence du noyau cellulaire (Brown 1831) ainsi que de certains agents pathogènes (Hansen pour les bacilles de la lèpre, 1874, Koch pour la tuberculose 1883, Yersin pour la peste 1894, Laveran pour le paludisme ce qui lui vaut le prix Nobel de médecine en 1907). Le développement de la minéralogie est également permis par la découverte de la structure cristalline.

Le XX^e siècle voit quant à lui le développement de la microscopie de fluorescence par Reichert en 1908. Mais celle-ci n'émerge vraiment que dans les années 1910 grâce à Hailtinger qui utilise des fluorochromes efficaces et grâce aux premiers marquages de tissus et cellules vivantes fixées par Von Provazek (1914). Le premier montage en épi-fluorescence où la lumière d'excitation et la collection de la fluorescence s'effectue par le même objectif, date de 1929 et est attribué à Ellinger et Hirt.

✱ Il existe bien évidemment encore d'autres techniques qui visent à améliorer le contraste ou améliorer les résolutions : microscope polarisation (Talbot 1834), microscopie sur fond noir basée sur la diffusion de la lumière par des objets de petite taille (dix-neuvième), contraste interférentiel (Lebedev 1930, Nomarski 1952) et à contraste de phase (Zernike, milieu vingtième),...

Limite de résolution

Quelles que soient les techniques utilisées en microscopie optique, il ne sera pas possible d'observer des objets de taille typiquement inférieure à la moitié de la longueur d'onde utilisée. Cette limite de résolution est la limite physique de la diffraction liée à la nature ondulatoire de la lumière. Ainsi, au travers d'un système optique, l'image d'un point est une tâche plus large connue sous le nom de la tâche d'Airy.

Un objectif est quant à lui généralement associé à une ouverture numérique $O.N.$ qui représente sa capacité à récolter la lumière à une distance fixe.

$$O.N. = n \sin \alpha \quad (4.1)$$

L'ouverture numérique est donc dépendante de l'angle formé par le cône de lumière issu de l'objectif. Pour augmenter la résolution, il faut donc augmenter l'indice, c'est le rôle des objectifs à immersion, ou augmenter le cône d'ouverture α en diminuant la focale. Pour bénéficier des capacités optimales d'un objectif, et donc de son ouverture numérique, il est nécessaire que sa pupille d'entrée soit entièrement couverte par le faisceau de lumière.

D'une manière générale, en imagerie, le critère de résolution souvent utilisé est celui de Rayleigh qui représente la capacité à différencier deux objets à proximité l'un de l'autre. Ceux-ci pour être distingués doivent donc être séparés d'une distance minimale correspondant à la distance d_{min} entre le maximum de la tâche d'Airy pour le premier objet, et le premier minimum de cette tâche pour le second objet (voir figure 4.2).

$$d_{min} = 1,22 \frac{\lambda}{2 n \sin \alpha} = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \alpha} = 0,61 \frac{\lambda}{O.N.} \quad (4.2)$$

où λ est la longueur d'onde utilisée.

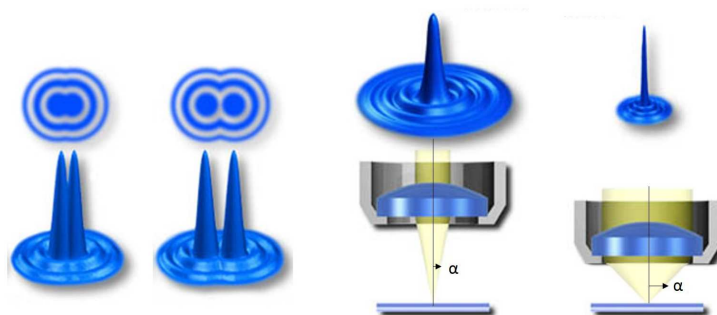


Figure 4.2 – A gauche illustration du critère de Rayleigh : lorsque deux objets sont trop proches, ils ne peuvent être résolus correctement (recouvrement des tâches d'Airy) alors que si les maximums sont bien distincts, il devient possible de distinguer ces deux objets. A droite, représentation du demi-angle α définissant l'ouverture numérique d'un microscope. On peut voir ici la différence entre une petite et une grande ouverture numérique sur le cône de lumière.¹⁸⁰

4.1.2 Microscopie de fluorescence et confocale

C'est au début du XX^e siècle qu'est née l'idée d'améliorer le contraste, généralement faible, de l'imagerie classique en utilisant la propriété de fluorescence. Cette méthode est basée sur le principe du décalage de Stokes entre la lumière d'excitation et la lumière d'émission des fluorophores.

La fluorescence et le décalage de Stokes

Nous avons déjà abordé brièvement le principe de la fluorescence qui est un processus d'interaction lumière/matière dans lequel une molécule absorbe un photon à une énergie $h\nu_{abs}$ et en émet un à une énergie $h\nu_{émi}$ inférieure. Cette différence d'énergie due aux différentes relaxations vibrationnelles, recombinaisons internes, ..., porte le nom de décalage de Stokes, rappelé ici car il est à l'origine de la faisabilité de la microscopie de fluorescence. En effet, cette différence d'énergie entre l'excitation et l'émission permet de séparer spectralement la lumière incidente du signal émis grâce à l'utilisation de filtres adaptés. Ainsi, un fluorophore possédant un décalage de Stokes important est un candidat de choix pour la microscopie de fluorescence puisqu'il rend plus aisé le filtrage. Par ailleurs, les transferts d'énergie entre fluorophores voisins sont également limités puisqu'un fort décalage de Stokes impliquent nécessairement un faible recouvrement spectral entre absorption de l'accepteur et émission du donneur (rappel « états excités - transfert de Förster » paragraphe 1.2.1, page 29).

Configuration d'épi-fluorescence

Les premières techniques de microscopie de fluorescence sont en configuration dite d'épi-fluorescence présentant un unique objectif pour exciter l'échantillon et pour collecter la lumière émise. La source lumineuse est généralement une source à spectre large pour permettre le choix de la gamme spectrale d'excitation via l'utilisation de filtres appropriés. Les lumières d'excitation et de fluorescence sont distinguées par l'utilisation d'un miroir dichroïque. Sur le schéma 4.4 présenté ci-dessous, le miroir dichroïque réfléchit la lumière incidente pour lui permettre d'exciter l'échantillon ; la fluorescence émise va quant à elle être transmise par ce filtre avant d'être dirigée vers l'étage de détection.

L'inconvénient majeur de cette technique est une excitation sur toute l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau lumineux, ce qui implique une collection de lumière de fluorescence « parasite » car ne provenant pas uniquement du point focal. On comprend donc qu'il n'est

3. J.R. LAKOWICZ, sous la dir. de Springer SCIENCE et al. 2007.

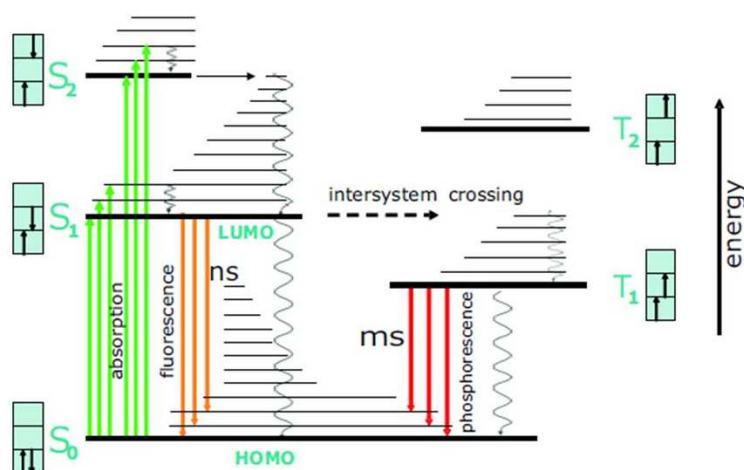


Figure 4.3 – Représentation des différents niveaux énergétiques d'une molécule : on peut y voir la différence d'énergie entre absorption et émission (décalage de Stokes) - illustration adaptée³.

pas possible de réaliser de l'imagerie en trois dimensions par reconstitution de coupes prises à différentes profondeurs dans l'échantillon.

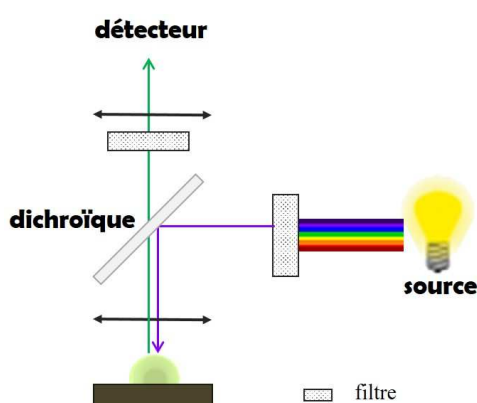


Figure 4.4 – Illustration d'un montage en épifluorescence par éclairage d'une lampe à spectre large.

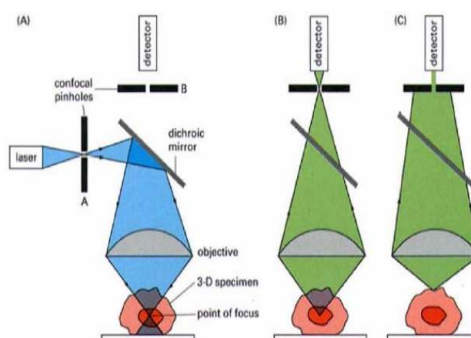


Figure 4.5 – Montage en situation confocale : (a) pour la situation de l'excitation par une source focalisée, (b) la fluorescence issue du point focal est focalisée vers le détecteur, alors que celle émise hors du point focal (c) est arrêtée par le sténopé ; elle n'est donc pas détectée.¹⁸¹

Configuration confocale

Comme représenté sur la figure 4.5, l'introduction d'un trou de filtrage spatial (sténopé) permet de ne sélectionner que la lumière issue du point focal. Cette technique dite confocale, a été introduite pour la première fois par Minski en 1957 pour obtenir, à l'origine, un meilleur contraste de l'appareil de Golgi dans les cellules. A cette époque, il utilise une lumière à spectre large comme source d'excitation (il n'y pas encore de laser) et deux objectifs conjugués translatables pour constituer une image dans le plan (x,y) de l'échantillon. Devant chacun des objectifs est introduit un sténopé qui permet de filtrer le signal, et de ne conserver que celui provenant du point focal. Un peu plus tard, en 1961, il propose d'utiliser un seul objectif à la fois pour l'excitation et la collection de la lumière (épi-fluorescence).

On comprend que le point délicat de cette technique est la présence du sténopé qui est dans le plan conjugué du plan focal de l'objectif, puisque si le trou de filtrage est trop fermé le signal récolté est limité, et s'il est trop ouvert par rapport à la limite de diffraction, le signal détecté provient également des plans adjacents au plan focal. Lorsque les réglages optiques sont corrects,

181. M. DAHAN, Microscopies optiques appliquées à la biologie, notes de cours.

il est possible de réaliser une imagerie 3D du système en superposant les différentes images obtenues par focalisation à différentes profondeurs dans l'échantillon.

Avec la généralisation des sources laser, les techniques de microscopies de fluorescence ont pu largement se répandre dans les laboratoires. Notamment le montage en situation confocale, ne faisant intervenir qu'un seul objectif s'est largement démocratisé dans ce domaine. Grâce aux progrès réalisés dans la fabrication des filtres optiques et en jouant avec la longueur d'onde d'émission des fluorophores, il est alors possible de marquer certaines zones et ainsi de réaliser des cartographies cellulaires de grande précision, même si le temps nécessaire à ces images est généralement très long. Néanmoins, malgré la présence du sténopé, l'échantillon reste excité sur toute la longueur de traversée du faisceau excitateur ce qui peut donner lieu à une photo-dégradation assez rapide des fluorophores. De plus, ce genre d'imagerie est souvent appliquée au monde biologique.

Or, une excitation classique se situe généralement dans le bleu ou l'ultra-violet, dont la longueur de pénétration dans les tissus biologiques est assez faible. Un moyen de résoudre cette limitation est d'utiliser une excitation à deux photons, dont la longueur d'onde appartient cette fois-ci au domaine du proche infra-rouge. De plus, étant donnée l'origine non linéaire de cette technique (voir paragraphe suivant), le signal récolté proviendra uniquement du point focal, endroit où la puissance est maximale.

4.1.3 L'excitation bi-photonique

Les travaux réalisés par Maria Goeppert-Mayer en 1931 ont démontré l'existence d'une absorption à deux photons, mais ce n'est qu'après l'arrivée du laser et des fortes intensités induites que ce phénomène a pu être mis en évidence expérimentalement¹⁸². Son application dans les techniques d'imagerie est encore plus récente (Denk, 1990)¹⁸³. Le principe est que deux photons arrivant quasi-simultanément sur une molécule, combinent leur énergie et induisent le passage de cette molécule de son état fondamental vers son premier état excité. Celle-ci relaxe ensuite vers son état fondamental par l'émission d'un photon de fluorescence d'énergie généralement inférieure à celle absorbée.

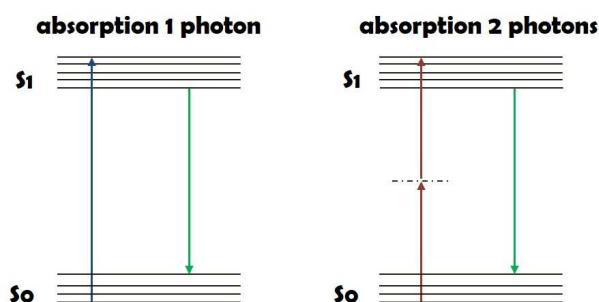


Figure 4.6 – Représentation de Jablonski simplifiée ne faisant intervenir que le niveau fondamental S_0 et le premier niveau excité S_1 illustrant la présence du niveau virtuel dans le cas d'une absorption à deux photons.

Il s'agit d'un phénomène d'absorption non linéaire relié à la polarisabilité de la densité de charges d'une molécule, c'est à dire à sa capacité à emmagasiner de l'énergie en se polarisant sous l'action d'un champ électrique E :

- niveau moléculaire : $\delta p = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$ Avec α, β, γ hyperpolarisabilité d'ordre 1, 2, 3 ; Les ordres quadratique et cubique étant à prendre en compte lorsque le champ électromagnétique devient localement important devant le champ généré par le dipôle induit.

182. W. KAISER et al. *Phys. Rev. Lett.*, 7, 229–231, 1961.

183. W. DENK et al. *Science*, 248, 73–76, 1990.

- niveau macroscopique : $\Delta P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$. On retrouve la forme équivalente à la précédente qui représente la polarisabilité macroscopique pour un ensemble de molécules considérées en fonction de la susceptibilité électrique χ du milieu. β et $\chi^{(2)}$ sont directement reliés car la polarisation représente le moment dipolaire de la molécule par unité de volume.

Les termes non-linéaires d'ordre 2 et d'ordre 3 sont à l'origine de différents effets optiques :

- $\chi^{(2)}$: électro-optique (Pockels), génération de seconde harmonique¹⁸⁴, mélange à deux ondes
- $\chi^{(3)}$: génération de troisième harmonique, absorption à deux photons

L'hyperpolarisabilité γ d'ordre 3 est quant à elle directement reliée à la section efficace d'absorption à deux photons par sa partie imaginaire ; alors que sa partie réelle est plutôt liée aux non-linéarités de l'indice optique du milieu.

Absorption

On peut écrire que, n_a , le nombre de photons absorbés par une molécule dans ce phénomène bi-photonique est¹⁸⁵ :

$$n_a = \sigma_{2PA} \frac{P_{moy}^2}{t_i f_i^2} \left(\frac{\pi O.N.^2}{hc\lambda} \right)^2 \quad (4.3)$$

Avec :

- σ_{2PA} : section efficace d'absorption à deux photons
- P_{moy} : puissance moyenne incidente du champ laser
- f_i : taux de répétition du pulse laser
- t_i : durée d'une impulsion laser
- $O.N.$: Ouverture Numérique de l'objectif
- c : vitesse de la lumière dans le vide
- h : constante de Planck
- λ : longueur d'onde laser d'excitation

On peut remarquer la dépendance quadratique de n_a avec la puissance incidente et sa dépendance en puissance 4 avec l'ouverture numérique.

- * La section efficace d'absorption à deux photons, σ_{2PA} , n'a pas ici la dimension d'une section géométrique car c'est le produit de la probabilité d'absorption d'un photon non résonant ($\simeq 10^{-18} \text{cm}^2$), par la probabilité d'absorption d'un photon pour la molécule dans son état virtuel ($\simeq 10^{-16} \text{cm}^2$) et par la durée de vie de l'état virtuel ($\Delta t \simeq 10^{-15} \text{s}$). La grandeur caractéristique est donc d'environ $10^{-49} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$, et l'unité usuelle est le GM (Goeppert-Mayer) pour $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$.
- * Tous les fluorophores ne répondent pas aussi efficacement à ce type d'excitation, une optimisation en ingénierie moléculaire est ainsi développée pour améliorer la section efficace d'adsorption à deux photons, σ_{2PA} . Etant donné que ce phénomène fait intervenir la polarisabilité d'ordre 3, il n'y a aucune restriction en ce qui concerne la centro-symétrie de la molécule, contrairement au cas de génération de seconde harmonique par exemple.

Ce phénomène nécessitant une forte densité de photons, on comprend donc que seules les molécules se trouvant confinées au point focal absorberont le rayonnement. Il est ainsi possible

184. Y. BERLINE. *Génération de seconde harmonique sous pointe métallique : vers un nouveau type de microscopie optique à sonde locale*. Sciences Physiques. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010.

185. M.A. ALBOTA et al. *Appl. Opt.*, **37**, 7352–73562, 1998.

de s'affranchir du sténopé propre à la configuration de microscopie confocale. Cette technique bien qu'elle nécessite de fortes intensités lumineuses semble limiter la photodégradation dans le temps des fluorophores puisque très peu sont alors excités (en solution). Néanmoins, les sections efficaces restant faibles (ordre du G.M.), les signaux récoltés sont généralement assez faibles. Il s'agit d'une technique de microscopie adéquate à l'imagerie tri-dimensionnelle, par re-composition des différentes coupes, en milieu biologique de la même manière que la microscopie confocale.

Relaxation et émission de fluorescence

Si, pour une molécule, la probabilité d'absorber un photon ou deux photons est bien différente, celle de relaxer vers son état fondamental par émission d'un photon de fluorescence est quasi la même puisque les mécanismes d'absorption et d'émission sont décorrélés. Ainsi, l'efficacité de l'émission de fluorescence pour une molécule donnée est déterminée par son rendement quantique qui est défini comme le rapport entre le nombre de photons de fluorescence émis et le nombre de photons absorbés. Sa valeur est donc comprise entre 0 et 1. Le rendement quantique, que nous avons déjà rencontré également à la partie dédiée aux concepts généraux, se définit comme :

$$\eta_r = \frac{\gamma_r}{\gamma_r + \gamma_{nr}} \quad (4.4)$$

L'intensité de fluorescence suit en général une loi exponentielle décroissante de type :

$$I_0 e^{-\frac{t}{\tau_f}} \quad \text{avec :} \quad \tau_f = \frac{1}{\gamma_r + \gamma_{nr}} = \frac{\eta_r}{\gamma_r} \quad (4.5)$$

où : $\begin{cases} \gamma_r & : \text{représente la probabilité de désexcitation radiative (la fluorescence)} \\ \gamma_{nr} & : \text{probabilité de désexcitation non radiatifs.} \end{cases}$

τ_f représente ainsi la durée de vie de fluorescence, ce qui correspond au temps moyen passé par la molécule dans son état excité.

De la même manière que pour la fluorescence monophotonique, le rendement quantique de fluorescence est issu des compétitions entre voies de désexcitation radiative et non radiative liées entre autre à l'environnement : recombinaisons internes, couplages intermoléculaires en cas de fortes densités (transfert de Förster, dipôle dipôle), transfert de Dexter, couplage avec les phénomènes plasmoniques de surface dans le cas de molécules adsorbées sur des surfaces métalliques, influence des interactions avec l'oxygène environnant... Ainsi, en pratique, les décroissances observées pour le temps de vie sont souvent multi-exponentielles à cause des contributions du milieu extérieur.

4.2. Le montage expérimental

Le montage que nous avons utilisé est constitué d'un statif de microscope inversé sur lequel est supporté l'échantillon excité en incidence normale par un laser Titane Saphir femtoseconde. Le faisceau d'excitation est séparé spectralement de la fluorescence émise par l'intermédiaire d'un filtre dichroïque Semrock FF735 qui renvoie ce signal vers la « cabine » de détection. Il s'agit en réalité d'un coffrage indépendant en sortie du microscope servant à isoler nos différents types de détecteurs du bruit de photons environnant et des réflexions parasites du laser. Des acquisitions simultanées de l'intensité, de la dépendance spectrale et de la dépendance temporelle du signal émis sont ici accessibles. Nous pouvons ainsi complètement caractériser notre

système afin de comprendre les différentes contributions de l'environnement sur son émission de fluorescence.

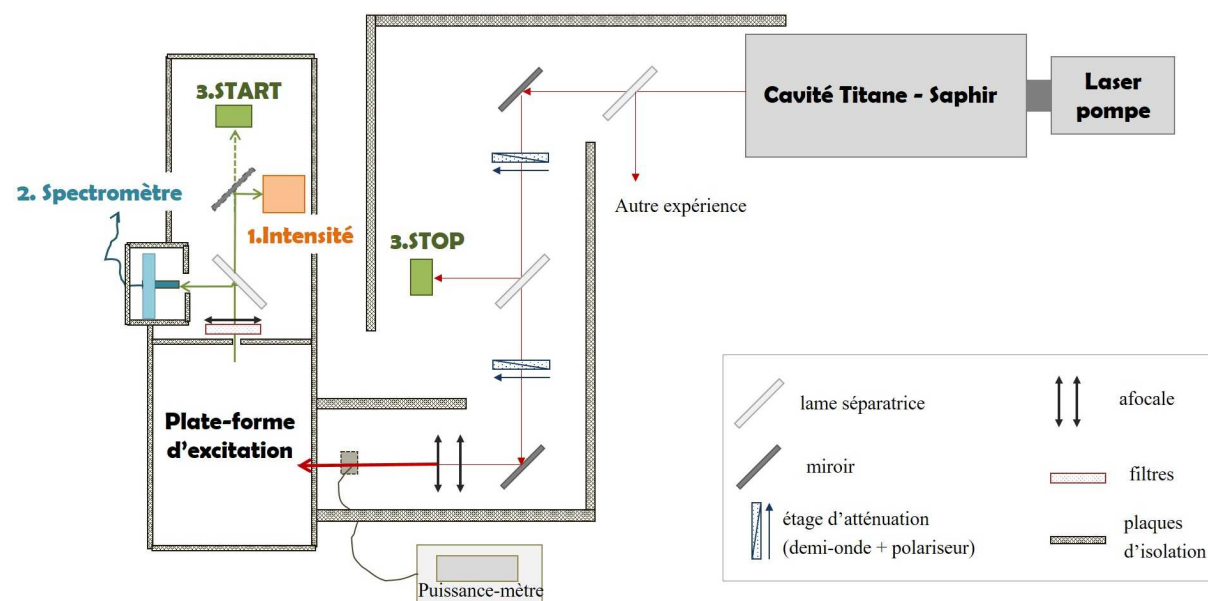


Figure 4.7 — Représentation schématique du montage optique.

L'ensemble se trouve sur une table à coussins d'air pour éviter toute vibration mécanique. De plus, la salle est climatisée afin d'éviter toute dérive de température pouvant entraîner une modification de la longueur de la cavité titane-saphir et son désalignement optique, ce qui a pour conséquence la perte du faisceau laser. Les détecteurs se trouvent dans un boîtier réalisé par un assemblage de plaques noires de PVC expansé Forex¹⁸⁶ recouverte d'un rideau occultant. Le statif de microscope est lui-même isolé du bruit de photons environnant par le même type d'architecture. Enfin, pour la sécurité visuelle des utilisateurs, la trajectoire du faisceau laser est également confinée dans une allée formée par une succession de plaques d'isolation (voir figure 4.7).

4.2.1 Mise en forme du faisceau

Pour une absorption à deux photons, il nous faut une source lumineuse de puissance importante ce qui nécessite l'utilisation d'un laser impulsif. Nous disposons donc d'une cavité comportant un barreau de saphir dopé au titane, pompé par un laser continu à 532 nm. Bien qu'accordable d'environ 740 à 920 nm, les longueurs d'onde permettant d'obtenir le maximum de puissance en sortie de la cavité se situent entre 780 et 800 nm. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une puissance moyenne de 1,3 W en sortie de cavité. La fréquence des impulsions est de 80 MHz pour une durée d'environ 100 fs. Nous disposons donc d'une réserve de puissance très importante, bien qu'en règle générale nous ne travaillons qu'avec des puissances crêtes maximales de l'ordre du GW/cm^2 dans le plan de l'échantillon ce qui correspond à des puissances moyennes comprises entre 100 μW et 1 mW compte tenu des objectifs utilisés. Cette limite est fixée afin d'éviter la détérioration des fluorophores étudiés ou de créer de la luminescence à deux photons parasite liée au substrat d'or.

Pour diminuer l'intensité du laser avant l'arrivée sur le statif du microscope qui supporte notre échantillon, la puissance du faisceau est donc diminuée sur deux étages d'atténuation.

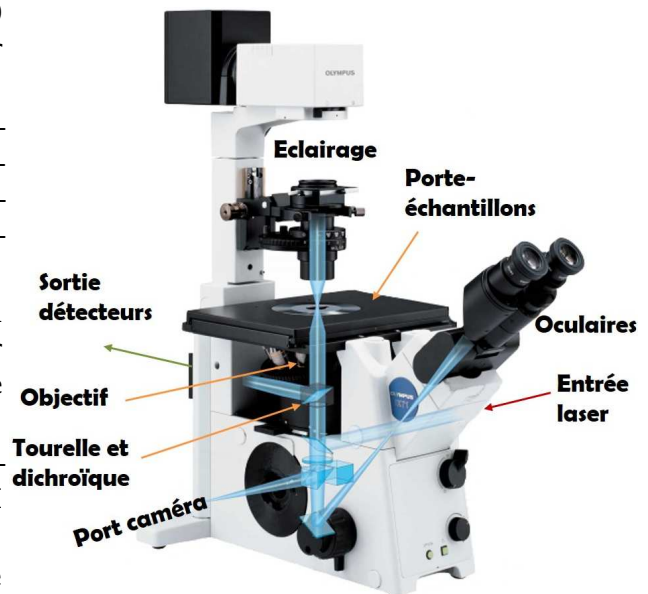
186. URL : www.elcom.fr

Chaque atténuateur correspondant à l'association d'une lame demi-onde et d'un polariseur. Un étage de deux lentilles convergentes en situation afocale est également présent avant l'entrée dans le statif de microscope afin de dilater le faisceau laser pour qu'il recouvre la pupille de l'objectif de microscope.

4.2.2 Plateforme d'excitation

Le faisceau ainsi atténué et dilaté, arrive sur le statif de microscope qui correspond à notre plate-forme d'excitation. Il s'agit d'un statif de microscope inversé, Olympus IX-71, éclairé par le dessus et équipé de :

- un support de filtre dichroïque Semrock FF670 pour coupler le laser en incidence normale sur le statif de microscope (entrée laser) ;
- une tourelle porte-filtres qui comporte les miroirs dichroïques permettant de filtrer le faisceau laser pour ne laisser passer que la fluorescence de l'échantillon vers la sortie de microscope et les différents détecteurs ;
- un porte-objectifs : seul un objectif est placé à la fois. Celui-ci sert à focaliser le faisceau laser sur l'échantillon, ainsi qu'à collecter la fluorescence émise ;
- une platine de translation JPK (x,y,z) sur laquelle est placé l'échantillon (pour tête AFM Nano-Wizard III) ;
- un port caméra pour visualiser le plan de l'échantillon.



La focalisation de l'objectif se fait par l'intermédiaire de vis de réglage grossier puis fin, avec possibilité de bloquer celui-ci. Il est également possible d'ajuster la focalisation sur de petites distances (débattement de $\pm 10 \mu\text{m}$) à l'aide de la platine de translation sur l'axe z . Ce mouvement s'effectue par modification de la tension portée à la platine ($1 \text{ V} = 1 \mu\text{m}$).

4.2.3 Les acquisitions possibles

À la sortie du statif de microscope se situe ce qui a été appelée « la cabine de détection », c'est-à-dire l'endroit calefeutré où se situent l'ensemble de nos détecteurs. Le signal collecté y est encore filtré de l'infra-rouge résiduel puis refocalisé à l'aide d'une lentille convergente de focale 10 cm.

Une lame séparatrice 50/50 permet de scinder le signal de façon à faire des caractérisations simultanées du spectre d'émission et de l'intensité globale émise. Des mesures d'intensité corrélées en temps permettent par ailleurs d'analyser temporellement le signal émis (durée de vie de fluorescence).

Mesure de l'intensité

La mesure la plus simple est la mesure globale de l'intensité émise par le système par un photo-multiplicateur, Perkin Elmer C993 - série MP, de bruit d'obscurité très faible, inférieur à 1 cp/s, ce qui nous laisse la possibilité d'observer l'évolution de très faibles signaux. Sa sensibilité peut être observée sur la figure 4.8 ci-dessous. Ce détecteur est utilisé pour optimiser la focalisation du faisceau laser excitateur ainsi que la collection du signal de fluorescence.

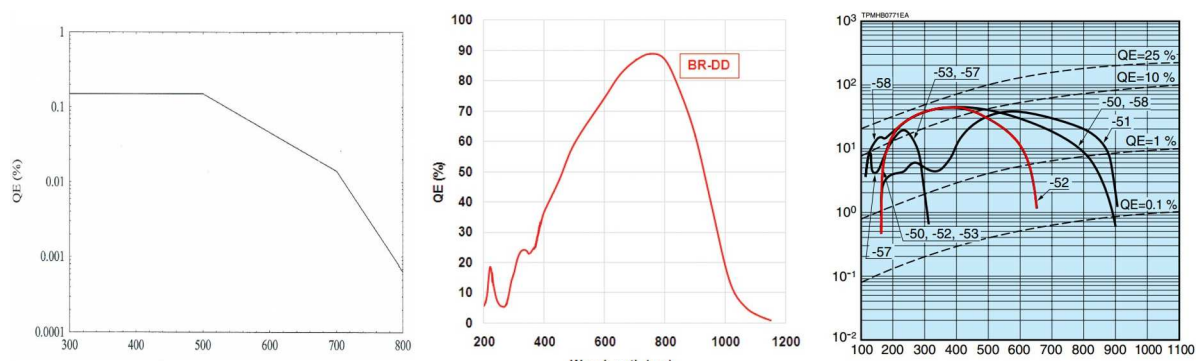


Figure 4.8 — Sensibilité spectrale de nos différents détecteurs : (de gauche à droite) CPM Perkin Elmer, spectromètre Andor, graphe pour refroidissement à -100°C , et du photo-multiplicateur Hamamatsu.

Analyse spectrale

L'analyse spectrale est possible en focalisant la fluorescence sur une fibre multi-modes reliée à un spectromètre, Andor DU401-BR-DD, refroidi à -80°C . Le signal est d'abord dispersé sur un réseau puis analysé à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device). Bien souvent, il est nécessaire de pouvoir analyser spectralement le signal émis car une simple mesure de l'intensité ne nous apporte pas suffisamment de renseignements. Effectivement, bien que la dépendance quadratique du signal émis avec la puissance incidente soit toujours vérifiée, lorsque nous nous intéressons à des fluorophores adsorbés sur des surfaces d'or, ce signal quadratique peut être également issu de génération de seconde harmonique ou de luminescence à deux photons, deux phénomènes observables dans le cas de l'excitation de molécules adsorbées sur or à forte puissance.

Analyse temporelle

Les mesures d'analyse temporelle consistent à mesurer le temps de vie moyen d'une molécule dans son état excité. Nous utilisons un montage de type Hanbury-Brown-Twiss. Il s'agit d'un montage « start/stop » qui permet la mesure du temps écoulé entre la détection d'un photon laser par une première photo-diode à front de montée rapide (SFH 213 d'OSRAM Opto Semiconductors), et la réception d'un photon de fluorescence par un autre détecteur (photo-multiplicateur Hamamatsu MCP-PMTs). Il est alors possible de reconstruire un histogramme du nombre de coups en fonction du délai de temps entre ces deux réceptions de signaux, ce qui permet de mesurer le déclin de fluorescence du fluorophore considéré.

Nous travaillons dans un mode inversé de la configuration habituelle : dans notre cas, le photon émis déclenche le start du convertisseur temps-amplitude (TAC) alors que le photon du pulse laser déclenche son stop. Ce choix a été fait pour optimiser le nombre de conversions réalisées par le convertisseur. En effet, chaque photon laser n'implique pas l'émission d'un photon de fluorescence. Ainsi, dans la configuration habituelle où le start est généré par le laser, et le stop par la fluorescence, le TAC est sans arrêt sollicité. Or, dans notre cas inversé, on est sûr que le photon de fluorescence émis est issu d'un photon du laser et donc le convertisseur réalise uniquement des mesures complètes.

4.2.4 Volume d'excitation et objectifs

Le volume d'excitation dépend des résolutions axiale et longitudinale du système, celles-ci dépendant elles-mêmes de la longueur d'onde d'excitation et de l'ouverture numérique $O.N.$ des objectifs utilisés.

Il est possible de trouver différentes formules donnant les résolutions latérales et axiales théoriques de ce type de microscopie, et qui sont toujours considérées dans le cas où la pupille

d'entrée de l'objectif est complètement couverte par le faisceau laser. Dans notre cas, malgré le système afocal mis en amont du statif du microscope, cette pupille d'entrée n'est que partiellement recouverte.

On peut considérer que le volume d'excitation est celui d'un cylindre de longueur $2z_0$, la longueur de Rayleigh, et de rayon le col ω_0 du faisceau laser. Ces deux grandeurs sont directement liées à l'objectif choisi. Dans le cas d'une pupille remplie, le col du faisceau est quant à lui également lié à la limite de diffraction et au critère de résolution de Rayleigh ;

$$\omega_0 = \frac{0,61 \lambda}{O.N.} \quad (4.6)$$

Nous obtenons ainsi un volume d'excitation :

$$V_{exc} = \pi 2z_0 \omega_0^2 = 2 \frac{\pi^2}{\lambda} \omega_0^4 \quad (4.7)$$

car la longueur de Rayleigh, z_0 est définie par rapport au col du faisceau par la relation :

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda} \quad (4.8)$$

Dans ces conditions, nous nous situons plutôt dans le cas d'un faisceau laser de profil gaussien lorentzien, tel que :

$$I(r, z) = I_0 \left[\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \text{ où } \omega^2(z) = \omega_0^2 \left[1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right] \quad (4.9)$$

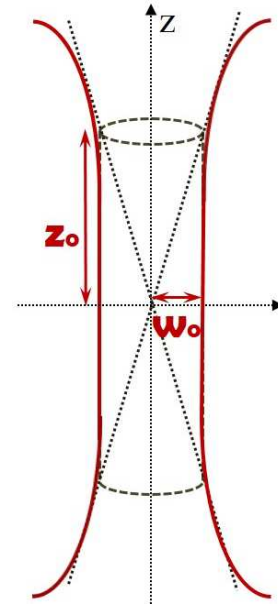


Figure 4.9 — Représentation schématique d'un faisceau laser : le volume d'excitation peut être approximé par un cylindre de longueur $2z_0$ et de rayon ω_0 .

Etant donné que la pupille de l'objectif de microscope n'est que partiellement remplie, il est plus exact de mesurer expérimentalement la largeur du col du faisceau au travers des différents objectifs que nous utilisons. Les acquisitions étant généralement réalisées entre 780 et 800 nm, les mesures du waist ω_0 du laser ont été faites précédemment à 780 nm avec les deux types d'objectifs dont nous disposons : un objectif de faible ouverture numérique, et un objectif à immersion dans l'huile permettant d'obtenir une plus grande ouverture numérique :

Conditions	objectif x40	objectif x100
n	1 (air)	1,52 (huile)
$O.N.$	0,6	1,3
$\omega_{0,th} (\mu m)$	0,78	0,36
$\omega_{0,exp} (\mu m)$	1	0,55
$z_{0,exp} (\mu m)$	4	1,22
$V_{exc,exp} (\mu m^3)$	25,3	2,3

4.3. Résonance Plasmon de Surface

Nous avons été amenés au cours de nos études à vouloir caractériser le mouvement photo-induit des SAMs d'azobenzènes sur or par la méthode de déplacement de la résonance plasmon de surface. Cette méthode est d'ailleurs assez courante pour caractériser l'adsorption de monocouches organiques sur or, ou pour vérifier la reconnaissance anticorps/antigènes par exemple (bio-capteurs). Ces caractérisations ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'école Polytechnique de Palaiseau (projet ANR COME-ON).

4.3.1 Le principe

Nous avons vu à l'encadré de la première partie consacré aux plasmons de surface (page 28), qu'une condition de résonance devait être vérifiée pour qu'un photon puisse se coupler avec un mode de plasmon de surface. Lorsque celle-ci est vérifiée, la mise en évidence du couplage entre un photon et un mode de plasmon se traduit par une chute de la réflectivité du métal dû au transfert d'énergie entre les photons et l'onde plasmonique de surface.

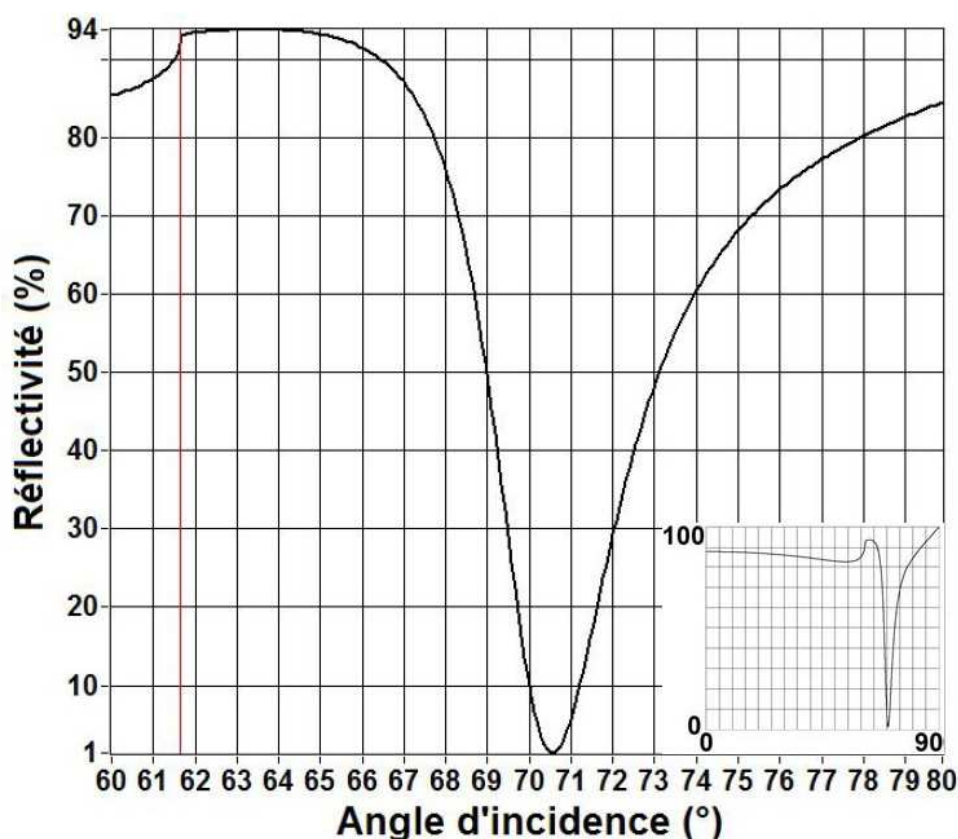


Figure 4.10 – Réflectivité, en polarisation TM et pour une longueur d'onde $\lambda = 660$ nm, entre un prisme en BK7 ($n = 1,514$) et une couche d'or de 48 nm en contact avec un milieu liquide ($n_c = 1,333$). Le pic d'absorption est dû à la résonance plasmon de surface. La ligne rouge indique la position de l'angle de réfraction limite. Dans l'encadré en bas à droite, la même courbe est tracée pour toutes les incidences possibles¹⁸⁷.

Ces conditions de résonance sont très dépendantes de l'indice optique environnant, c'est pourquoi une variation faible d'indice optique peut induire un déplacement de cette résonance. Dans notre cas, nous voulons sonder les modifications d'indice liées à deux caractéristiques

187. E. MAILLART. Développement d'un système optique d'imagerie en résonance de plasmons de surface pour l'analyse simultanée de multiples interactions biomoléculaires en temps réel. UFR des Sciences. Université de Paris Sud XI, 2004.

propres à l'isomérisation *trans*→*cis* : la variation d'épaisseur de la monocouche induite par le repliement des molécules, et l'acquisition du moment dipolaire.

4.3.2 Les méthodes

Les variations de l'indice optique impliquent donc des variations de la réflectivité qui peuvent être enregistrées de différentes manières :

- par interrogation angulaire : à une longueur d'onde fixée, il s'agit de suivre l'évolution de la position de l'angle donnant le minimum de réflectivité ;
- par interrogation spectrale : à un angle d'incidence fixé, l'évolution de la position spectrale du minimum de réflectivité est alors suivie ;
- par interrogation en réflectivité : à angle d'incidence et longueur d'onde fixés, l'évolution de la réflectivité est mesurée. Il s'agit de la méthode que nous avons utilisée. Pour que les variations en réflectivité soient optimales, il faut donc se placer à l'endroit où une faible modification de l'indice optique environnant permet d'obtenir des variations de réflectivité maximales. Cette position correspond à l'endroit où la courbe en réflectivité en fonction de l'angle d'incidence (figure 4.10) présente une pente maximale.

A cette position, nous avons ensuite enregistré les variations de réflectivité en fonction du temps. Dans notre cas, il s'agit d'observer les variations d'indice environnant liées à la photoisomérisation de monocouches auto-assemblées d'azobenzène sous illumination UV ou Visible. Les faisceaux d'excitation doivent donc être alignés sur la zone sondée par le faisceau infrarouge SPR.

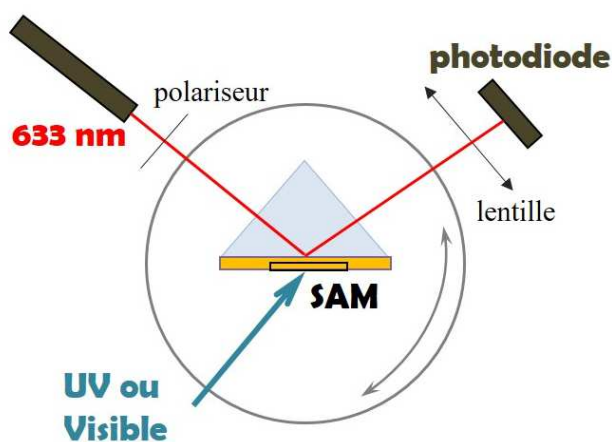


Figure 4.11 – Représentation schématique du montage : l'échantillon est déposé en face arrière d'un prisme de BK7 qui est éclairé par un laser à 633 nm. La première étape consiste à réaliser une interrogation angulaire en faisant tourner la plateforme portant le prisme tout en enregistrant les variations d'intensité mesurées par une photodiode. La seconde étape consiste à se placer à l'endroit où la pente de réflectivité est maximale, puis d'enregistrer les variations de réflectivité en fonction du temps. Au cours de ces mesures, les lasers UV ou visible, préalablement alignés sur le faisceau sonde IR, éclairent alternativement la SAM contenant les dérivés azoïques pour induire les transitions *trans*→*cis* ou *cis*→*trans*.

5. Les propriétés de mouillage

CONTENU

5.1	Définition	92
5.1.1	Le principe	94
5.1.2	Modèles	95
5.2	Les différentes méthodes	96
5.2.1	Goniométrie : mesure dynamique	97
5.2.2	Goniométrie : mesure statique	98
5.3	Exemple d'application : SAM mixte d'alcanethiols	99

Les propriétés de mouillage d'une surface ou d'une couche mince sont très souvent caractérisées par la mesure de l'angle de contact que va former une goutte d'un liquide déposée sur cette surface. Cet angle peut nous renseigner sur la manière dont est organisée une monocouche par la nature chimique et la polarité des groupements extérieurs qui sont directement au contact de ce liquide. Intuitivement, il s'agit de mesurer les affinités existants entre les groupements externes de la surface sondée avec le liquide déposé. Selon l'importance des interactions existant entre le liquide et la couche moléculaire sous-jacente par rapport aux interactions intramoléculaires du liquide et du solide, la goutte mouillera plus ou moins la surface, c'est-à-dire qu'elle s'étalera plus ou moins. On comprend bien dans ce cas que la taille des zones sondées est liée à la fois au volume de liquide déposé ainsi qu'au mouillage de ce liquide, la goutte s'étalant plus ou moins. D'une manière générale, nous sondons ici des zones sub-millimétriques avec une goutte d'un volume de 1 μL . Il faut savoir que différents liquides peuvent être utilisés, et la combinaison de plusieurs d'entre eux permet d'ailleurs de remonter à la valeur de la tension de surface de la monocouche¹⁸⁸. Pour obtenir un aspect qualitatif, un seul solvant peut suffire ; l'eau ultra pure est vraisemblablement le liquide le plus utilisé.

5.1. Définition

Le mouillage représente la capacité d'un liquide à rester en contact avec une surface solide par des interactions moléculaires existant entre le liquide et le solide. Il s'agit de l'équilibre existant entre 3 phases : deux sont fluides (gaz ou liquide) la troisième représente le solide considéré. En effet, le dépôt de la goutte de liquide est généralement réalisé dans un gaz (l'air environnant), mais il est possible de le faire en milieu liquide. Dans le cas des expériences que

188. D.Y. KWOK et al. *Colloids and Surfaces*, **161**, 31–48, 2000.

nous avons réalisées, les deux phases fluides distinctes sont gazeuse (l'air) et liquide (eau ultra pure ou « milli-Q », caractérisée par une résistivité de 18,2 M Ω .cm à 25 °C).

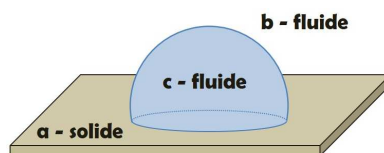
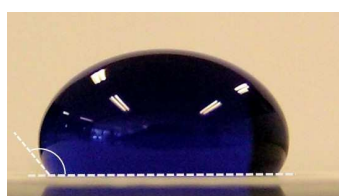


Figure 5.1 – Représentation schématique de l'équilibre entre les 3 phases : a-le solide, b-le fluide environnant (air dans notre cas), c-le fluide déposé (eau milli-Q).

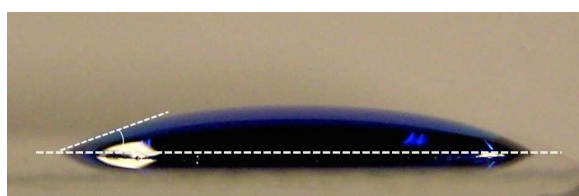
L'angle de contact est l'angle créé par l'intersection des interfaces liquide/solide et liquide/gaz. Selon ses valeurs, il existe différents régimes de mouillage :

angle de contact (°)	mouillage	caractère
$\theta = 0$	parfait	super-hydrophile
$0 < \theta < 90$	fort	hydrophile
$90 < \theta < 180$	faible	hydrophobe
$\theta = 180$	non mouillant	super-hydrophobe

Pour illustrer l'importance du revêtement de surface sur l'angle de contact vis-à-vis d'un même liquide, on peut considérer la différence entre la forme adoptée par une même quantité d'eau déposée dans les mêmes conditions sur un substrat de revêtement dit hydrophile, une plaque de verre, et sur un substrat dit hydrophobe, un morceau de ruban de téflon. Lorsque l'on regarde les bords de goutte au niveau de la surface sondée on remarque que dans le premier cas, elle s'étale complètement, alors que dans le second, elle se contracte, puisque n'ayant que peu d'interactions avec le téflon elle a tendance à minimiser sa surface de contact (figure 5.2).



(a) Mouillage d'eau colorée sur téflon (visibilité).



(b) Même quantité d'eau déposée sur une lame de verre.

Figure 5.2 – Macro-photos d'une même quantité d'eau déposée sur deux substrats différents. L'eau a été colorée par du bleu de méthylène pour plus de visibilité (macro-photographies prises lors de mon stage de licence 3). Bien que le colorant modifie quelque peu l'angle de contact de l'eau, on peut tout de même observer le comportement général de l'eau : hydrophilie sur le verre et hydrophobie sur du téflon.

À une surface ou une interface est associée une certaine énergie par unité de surface (exprimée en J/m²), appelée indifféremment énergie ou tension d'interface. Les molécules en surface ne sont effectivement pas soumises aux mêmes forces que les molécules à l'intérieur du massif (fluide ou solide). Cet effet autrement appelé tension superficielle permet, pour anecdote, d'expliquer la marche de certains insectes sur l'eau, ou encore la possibilité de remplir un verre légèrement au-dessus du bord du récipient. La tension d'interface peut ainsi être vue comme le résultat des différentes forces moléculaires entre les deux surfaces (forces dispersives de Van der Waals, forces polaires regroupant les interactions type hydrogènes, polaires, acido-basique).

5.1.1 Le principe

L'angle de contact sert ainsi à quantifier les interactions entre le liquide, le solide, le gaz et les interactions moléculaires relatives entre ces phases. A température et pression fixées, il existe théoriquement un unique état d'équilibre, d'où un unique angle de contact d'équilibre θ_{eq} entre ces trois phases. Néanmoins, ceci n'est valable que dans le cas d'une surface solide idéale plate, rigide, parfaitement plane et homogène chimiquement, ce qui est rarement le cas dans la réalité. Cette considération signifie que les interfaces entre les 3 milieux sont fixées et que toute perturbation entraîne un retour vers l'état d'équilibre. Dans ce cadre idéal, on peut remonter aux tensions de surface par l'équation de Young-Dupré :

$$\Gamma_{SG} = \Gamma_{SL} + \Gamma_{LG} \cos(\theta_{eq}) \quad (5.1)$$

où :

$$\begin{cases} \Gamma_{SG} & : \text{tension d'interface entre les phases solide S et gaz G.} \\ \Gamma_{SL} & : \text{tension d'interface entre les phases solide S et liquide L.} \\ \Gamma_{LG} & : \text{tension d'interface entre les phases L et gaz G.} \\ \theta_{eq} & : \text{angle de contact entre les phases solide, liquide et gaz.} \end{cases}$$

Dans cette situation, l'angle de contact est mesuré comme le point d'intersection entre la tangente en bord de goutte et la ligne de base séparant les trois milieux (figure 5.3).

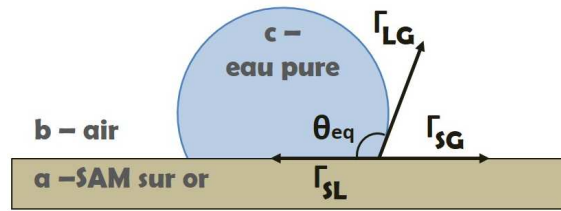


Figure 5.3 – Représentation schématique des différentes tensions d'interface et de l'angle de contact θ .

En réalité, la surface n'est jamais idéalement plane ou homogène chimiquement, celle-ci génère un potentiel non uniforme. De plus, différents phénomènes peuvent modifier les propriétés de mouillage de la surface : la mobilité moléculaire et la pénétration du liquide. Ces deux phénomènes vont différer selon l'arrangement atomique de la surface et ils peuvent également induire un gonflement local de la surface. En réalité, il existe différents états métastables puisque l'énergie d'adhésion variant localement, le liquide doit dépasser différentes barrières locales d'énergie pour mouiller la surface. Ces différents états impliquent l'existence de différents angles de contact qui sont compris entre deux angles limites : $\theta \in [\theta_{rec}; \theta_{av}]$ (*rec* pour recul et *av* pour avancé). Il est alors possible de calculer un angle de contact d'équilibre θ'_{eq} tel que :

$$\theta'_{eq} = \arccos \left(\frac{r_{av} \cos \theta_{av} + r_{rec} \cos \theta_{rec}}{r_{av} + r_{rec}} \right) \quad (5.2)$$

avec

$$r_i = \left[\frac{\sin^3 \theta_i}{2 - 3 \cos \theta_i + \cos^3 \theta_i} \right]^{\frac{1}{3}} \text{ et } i = av \text{ ou } rec \quad (5.3)$$

La mesure de l'hétérogénéité de la surface se fait via la mesure de l'hystérésis H définie par $H = \theta_{av} - \theta_{rec}$ (voir partie méthodes 5.2.1 pour les détails de mesure des angles θ_{av} et θ_{rec}).

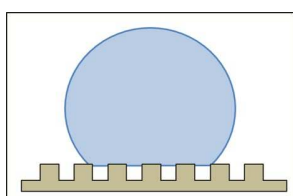
5.1.2 Modèles

Les surfaces « réelles » sont généralement classées en deux catégories chacune définie par un modèle semi-empirique¹⁸⁹ :

Solides chimiquement inhomogènes : modèle de Cassie

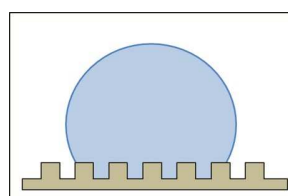
Dans ce modèle, la goutte reste en surface mais se trouve en contact avec différentes espèces chimiques i formant des domaines d'aires f_i , tels que $\sum_i f_i = 1$ représente la totalité de la surface du solide plan. L'angle de contact d'équilibre θ_{eq}^c est alors :

$$\cos \theta_{eq}^c = \sum_i^N f_i \cos \theta_i \quad (5.4)$$



Modèle de Cassie :

(a) le liquide ressent les différentes hétérogénéités chimiques



Modèle de Wenzel :

(b) le liquide pénètre entre les rugosités de la surface.

Figure 5.4 — Représentation schématique des modèles semi-empiriques de Cassie et de Wenzel.

Solides rugueux mais homogènes chimiquement : modèle de Wenzel

Ce modèle est différent du précédent puisqu'ici il s'agit de considérer que la surface est structurée par sa rugosité et non plus par ses hétérogénéités chimiques. Dans le modèle de Wenzel, la goutte pénètre dans les interstices de la surface (voir figure 5.4.(b)). Un coefficient r représentant la différence entre l'aire réelle sondée et celle considérée dans le cas idéal de Young, cas des surfaces idéales, est introduit :

$$\cos \theta_{eq}^w = r \cos \theta_{idéal} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\cos \theta_{eq}^w}{r} = \cos \theta_{idéal} \quad (5.5)$$

où : $\begin{cases} \cos \theta_{eq}^w & : \text{angle de contact d'équilibre de Wenzel} \\ \cos \theta_{idéal} & : \text{angle de contact d'une surface rigide, plate et homogène chimiquement} \end{cases}$

Cette équation implique que la rugosité de la surface accentue le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface sondée :

- si la surface est hydrophobe, alors : $\theta_{idéal} > 90^\circ$, d'où $\cos \theta_{idéal} < 0$. Si r augmente, il faut donc que θ_{eq}^w augmente.
- si la surface est hydrophile, alors : $\theta_{idéal} < 90^\circ$, d'où $\cos \theta_{idéal} > 0$. Alors cette fois-ci, θ_{eq}^w diminue lorsque la rugosité r augmente.

* Ces deux modèles sont dans la réalité assez liés puisque des hétérogénéités chimiques en surface (modèle de Cassie) peuvent être liées à des rugosités de la surface (modèle de Wenzel). Ce cas est pris en compte par le modèle dit de « Cassie-Baxter ».

189. E. RUCKENSTEIN et al. *Advances in Colloid and Interface Science*, **157**, 1–33, 2010.

- * Dans le cas de monocouches auto-assemblées pures, nous pouvons plutôt considérer le modèle de Wenzel notamment lorsque nous faisons varier la cristallinité de la surface d'or sur laquelle sont adsorbées les molécules. Néanmoins, lorsque nous réalisons des SAMs mixtes, nous nous plaçons davantage dans le modèle de Cassie.
- * Une fine couche de liquide interfaciale résiduelle est aussi connue pour influencer l'angle de contact réel de la surface, et par conséquent, l'hystérésis.
- * Dans notre cas, nous avons simplement utilisé les mesures d'angle de contact pour observer des variations sous illumination.

Influence du volume déposé

Il a pu être remarqué par différents auteurs^{190,191} qu'en plus des précédents facteurs pouvant influencer le mouillage de la surface, le volume de liquide déposé peut également modifier la mesure de l'angle de contact. Pour interpréter ce phénomène, il est généralement admis d'utiliser une version « modifiée » de l'équation de Young-Dupré (équation 5.1) :

$$\Gamma_{SG} = \Gamma_{SL} + \Gamma_{LG} \cos(\theta_{eq}) + \Gamma_{SLG} \times \kappa \quad (5.6)$$

avec Γ_{SLG} qui représente la tension linéique entre les trois milieux.

Le terme $\Gamma_{SLG} \kappa$ permet de prendre en compte la courbure locale de la ligne séparant les trois phases Solide, Liquide et Gazeuse.

- si le profil de cette ligne est circulaire (cas idéal) : $\kappa = \frac{1}{R}$

$$\text{d'où : } \Gamma_{SG} - \Gamma_{SL} = \Gamma_{LG} \cos(\theta_{eq}) + \frac{\Gamma_{SLG}}{R} \quad (5.7)$$

ce qui montre la variation de l'angle mesuré avec le rayon de la goutte, et par extension l'influence du volume déposé même si l'influence de la gravité reste parfois controversée. Néanmoins pour ceux qui cherchent à modéliser formellement ces phénomènes, cette équation est souvent rejetée car elle idéalise toujours un peu trop l'état d'équilibre entre les trois phases.

- si $R \rightarrow \infty$: on retrouve l'équation de Young-Dupré.
- * Il est généralement considéré qu'une goutte d'eau d'un volume compris entre 1 et 5 μL ne subit ni des effets marqués de la gravité, ni des phénomènes de capillarité (rapport surface/volume). Dans notre cas, nous avons travaillé avec des gouttes de 1 ou 2 μL sans incidence sur la mesure de l'angle de contact. Les gouttes de 2 μL ont été utilisées pour sonder l'organisation de couches mixtes d'alcanethiols, celles de 1 μL pour sonder le changement de conformation des systèmes auto-assemblés d'azobenzènes. Nous avons choisi de diminuer le volume de liquide déposé afin de réaliser de plus nombreuses mesures sur une même surface. En effet, lors de nos expériences sous illumination, un même échantillon est sondé à plusieurs endroits (mesure de l'hétérogénéité de la surface) et ceci après chaque période d'illumination. Un grand nombre de gouttes est donc déposé par échantillon. Or, pour éviter toute contamination ou détérioration de la monocouche en surface, il faut éviter de déposer plusieurs gouttes au même endroit : en diminuant le volume de liquide déposé, nous diminuons ce problème.

5.2. Les différentes méthodes

Différents types d'expérimentation permettent ainsi de mesurer l'angle de contact entre le bord d'une goutte et une surface solide. Je n'aborderai que la famille des méthodes goniométriques car c'est une méthode de ce type qui a été utilisée au cours de nos études (figure 5.5). Il

190. D. LI. *Colloids and Surfaces*, **116**, 1–23, 1996.

191. J. DRELICH et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 37–50, 1996.

s'agit de déposer perpendiculairement à la surface étudiée une goutte d'un liquide à l'aide d'une seringue. Pour observer le mouillage de la goutte sur la surface, cet ensemble est couplé à un système optique qui permet un grossissement important au niveau de la surface et un éclairage suffisamment contrasté pour observer la ligne de contact L/S. Il faut également approcher la surface avec précision de la seringue ce qui est rendu possible par des platines de translation verticale. Ce système est relié à un ordinateur sur lequel un logiciel permet de calculer le profil de la goutte et de déterminer précisément la valeur du point de contact sur l'image capturée.

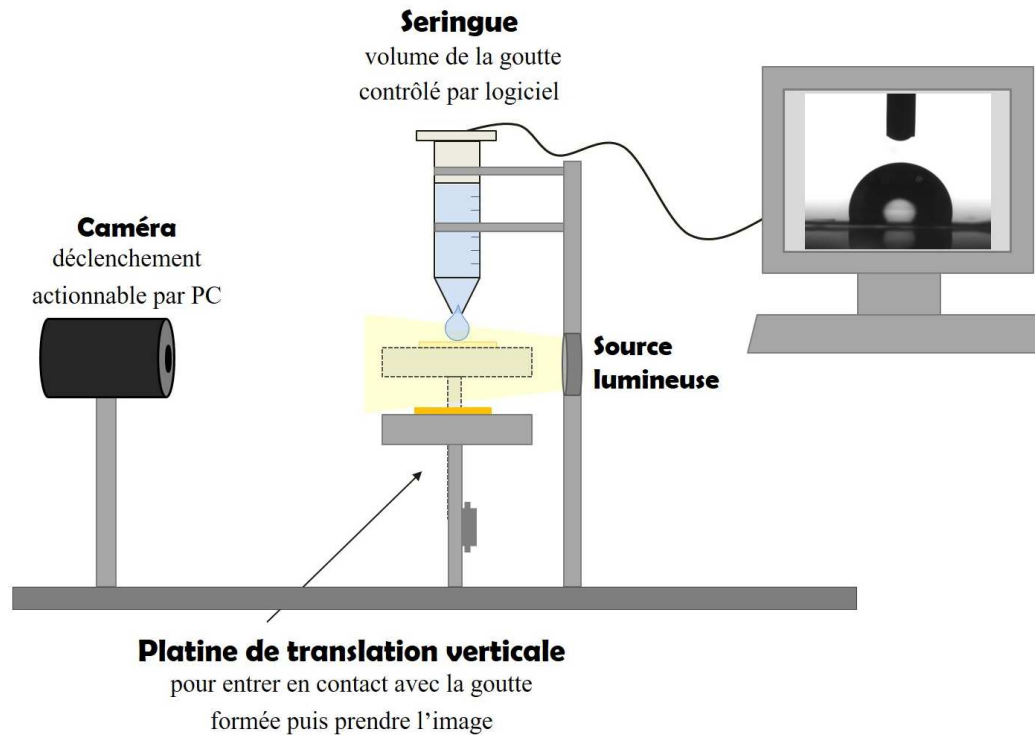


Figure 5.5 – Représentation schématique du montage expérimental des méthodes goniométriques.

5.2.1 Goniométrie : mesure dynamique

Les mesures dynamiques permettent de déterminer directement l'hystérésis H , par mesure des angles de contact θ_{av} et θ_{rec} . La méthode la plus courante est d'augmenter (mesure de θ_{av}) puis décroître (mesure de θ_{rec}) le volume de la goutte et de mesurer les angles de contact jusqu'à ce qu'un changement important apparaisse sur la ligne de séparation entre les trois phases.

- la mesure de θ_{av} se fait en plaçant la seringue au milieu de la goutte initialement formée et en augmentant petit à petit le volume de liquide.
- celle de θ_{rec} est la méthode inverse : il s'agit d'« aspirer » du liquide à partir d'une goutte déjà formée.

Ce genre de mesures demande quelques précautions expérimentales car la position de la seringue peut modifier la forme de la goutte et par conséquent modifier l'angle de contact mesuré.

Une variante de cette méthode consiste à réaliser ces deux étapes sur un solide incliné d'un certain angle par rapport à la seringue d'injection. Les mesures des deux angles limites se font lorsque la goutte roule sur le plan incliné ou est distordue (forces capillaires). Dans ce cas, le volume de la goutte ne doit pas être trop important car les forces de gravité jouent un rôle important sur le décrochement de la goutte lors de la mesure de θ_{av} .

5.2.2 Goniométrie : mesure statique

Dans ces mesures dites statiques que nous avons expérimentées, le principe est de déposer une goutte en surface et de mesurer l'angle de contact apparent. Ces mesures sont souvent dites « opérateur-dépendant », puisque le facteur limitant est la précision avec laquelle la ligne de base est déterminée, impliquant une incertitude systématique de $\pm 2^\circ$. De plus, cet angle se modifie au cours du temps à cause de phénomènes tels que l'évaporation du liquide ou la présence d'interactions entre la surface et le liquide. Ce problème est résolu lorsque le système d'acquisition, comme celui que nous avons utilisé, permet de « capturer » l'image de la goutte sur la surface immédiatement après le dépôt. La procédure est la suivante :

1. dépôt de la goutte : une goutte est formée en sortie de la seringue et l'échantillon est approché manuellement jusqu'à entrer en contact avec le liquide qui se dépose sur la surface.
2. capture informatique de l'image immédiatement après le dépôt.
3. détermination de la ligne de base. Cette étape nécessite entre autre un très bon contraste de luminosité. La difficulté principale réside dans le reflet de la goutte sur la surface d'or qui rend parfois peu visible le contact entre le liquide et le solide.
4. modélisation du profil de la goutte dans le plan de l'image. Dans notre cas, la modélisation est réalisée par la prise en compte d'un profil elliptique.
5. calcul informatique de l'angle de contact.

Pour mesurer l'hétérogénéité chimique et de rugosité de la surface, nous sondons en moyenne quatre endroits différents à chaque série de mesure. Les valeurs d'angle de contact présentées dans ces études sont la valeur moyenne de ces mesures simultanées. L'incertitude des résultats correspond à la dispersion des valeurs mesurées autour de cette valeur moyenne calculée. Le profil de la goutte est déterminé par une ellipse puisque cette méthode permet de prendre en compte la possibilité que les bords de goutte ne soient pas symétriques (contrairement à la modélisation par un cercle). Bien que ce ne soit pas notre situation, l'avantage de cette modélisation par rapport à un profil circulaire est de permettre la mesure des fortes hydrophilicités, $\theta < 30^\circ$.

Protocole pour les SAMs d'azobenzènes

Au départ, notre protocole expérimental consistait à utiliser différents échantillons testés à chaque moment particulier de l'illumination pour observer le comportement d'une même monocouche ; c'est-à-dire que pour un même type d'incubation :

- un premier échantillon est préparé pour l'état initial ;
- un deuxième pour sonder l'état {état initial + UV} ;
- un troisième pour sonder l'état {état initial + UV + Bleu} ;
- etc. . .

Ce protocole avait été choisi au départ car il avait été remarqué que l'angle de contact d'une SAM pure d'alcanethiols décroît au cours du temps par une probable contamination sous les conditions ambiantes (air, diffusion des gouttes d'eau, . . .). Cette méthode en plus d'être assez contraignante est très coûteuse puisque de nombreux échantillons doivent être réalisés pour seulement un même type de monocouche.

Mais au cours d'une série de mesures, le premier échantillon (correspondant à l'état initial) a été conservé tout au long de ces cycles d'illumination et sa réponse a été comparée à l'évolution de l'angle de contact pour les quatre autres échantillons. Aucune variation n'a été enregistrée entre les différents échantillons alors qu'une faible variation suivant les cycles d'illumination a

été observée sur ce premier échantillon. Par conséquent, cette dernière procédure a été conservée (figure 5.6). Néanmoins, cela implique que chaque échantillon subit donc de nombreux dépôts (bien que réalisés à différents endroits au cours du temps) et reste très longtemps sous les conditions ambiantes. En effet, chaque série d'illumination dure environ 1h30 et à l'échelle d'une journée, quatre séries d'illumination sont réalisées. La durée de chaque série d'illumination a été choisie pour que l'énergie reçue par la monocouche permette une conversion complète par rapport aux résultats obtenus en solution (partie consacrée aux résultats, chapitre 2).

Les résultats de mouillage sur les SAMs chimisorbées d'azobenzènes présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec cette seconde procédure.

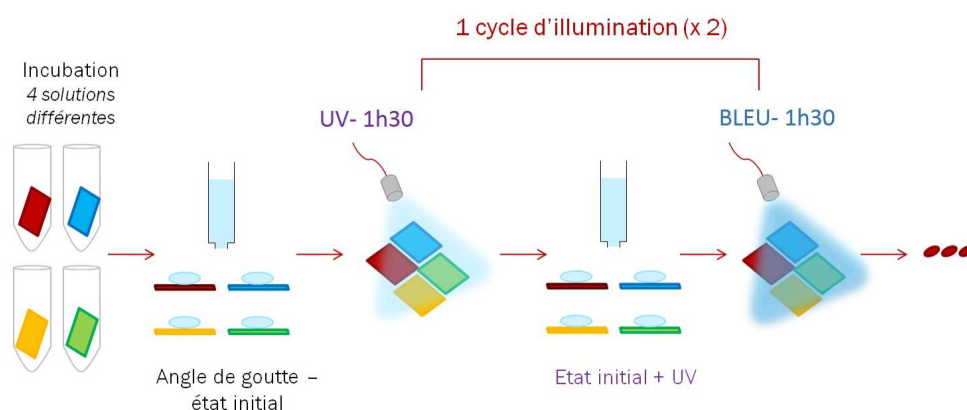


Figure 5.6 – Représentation schématique de la procédure utilisée pour sonder l'évolution de l'angle de contact des SAMs d'azobenzènes sous illumination. Ici quatre mélanges différents correspondent à quatre échantillons d'or de surface suffisamment importante pour qu'ils puissent être sondés plusieurs fois à chaque série de mesures, sans recouvrement avec les gouttes d'eau déjà déposées.

5.3. Exemple d'application : SAM mixte d'alcanethiols

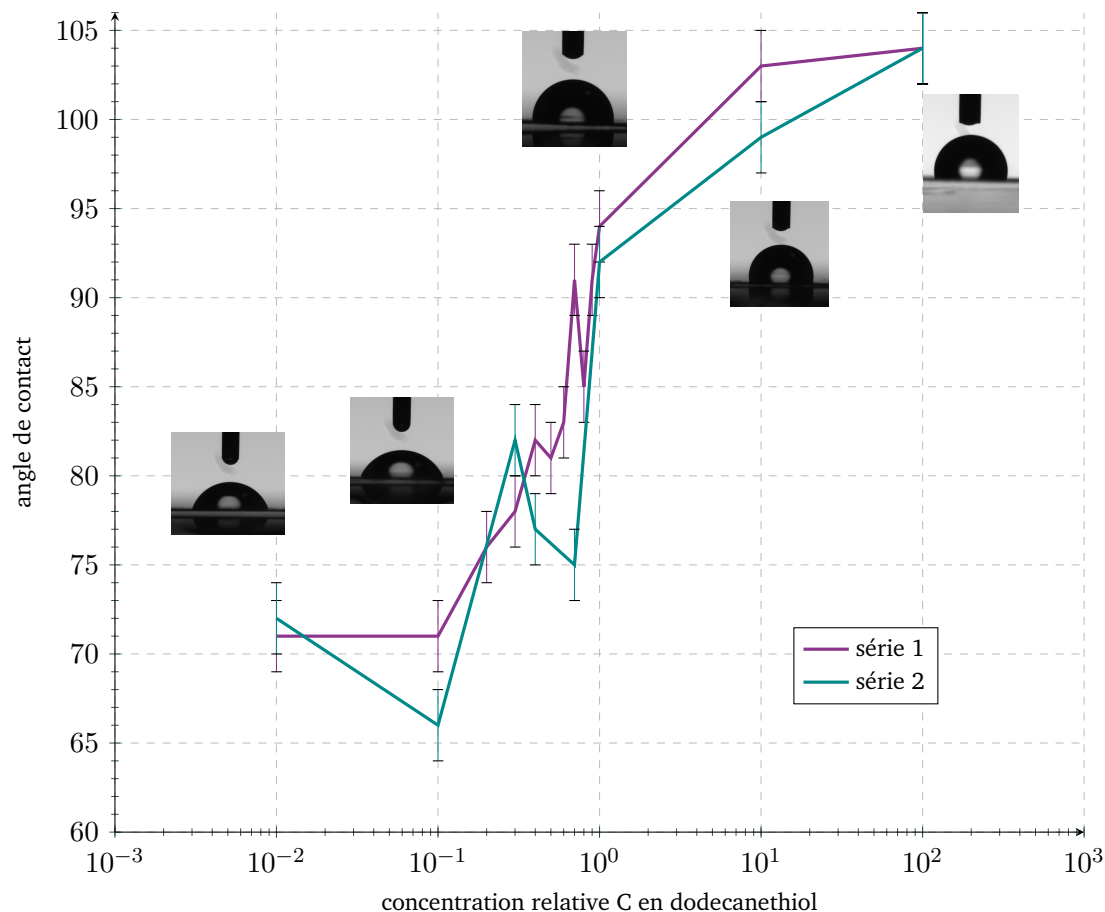
Les mesures d'angle de contact et de tension interfaciales, bien que dépendantes de nombreux facteurs, restent néanmoins un outil assez performant pour sonder l'organisation de monocouches assemblées en surface. Il s'agit d'ailleurs d'une technique couramment utilisée dans le cas de SAMs d'alcanethiols adsorbés sur une surface d'or puisque selon la nature du groupe chimique externe sous-jacent à la goutte d'eau déposée, la réponse de mouillage sera différente. En effet, selon l'arrangement des molécules, le réseau formé est plus ou moins dense et la tension de surface est donc modifiée.

Le cas présenté ici est la SAM mixte réalisée en co-adsorption entre un dodecanethiol – SHC_{12} et un undecanethiol amine – $SHC_{11}NH_2$ que nous avons déjà rencontrés notamment au paragraphe consacré aux SAMs mixtes, partie 1 Systèmes auto-assemblés, page 56. Nous y avons vu que dans le cas d'un mélange en co-adsorption en solution, il était assez difficile d'obtenir la résolution moléculaire et il semblait que les deux espèces se mélangeaient assez efficacement en surface ou formaient seulement de petits domaines. Nous avons donc cherché à comprendre leur organisation à l'échelle macroscopique, en réalisant des mesures d'angle de contact.

Ces mesures réalisées sur différentes SAMs avec des concentrations relatives différentes des deux espèces nous indiquent une évolution cohérente avec ce qui était attendu : c'est-à-dire un comportement plutôt hydrophile lorsque nous sommes en sur-proportion de l'espèce amine dans la solution (concentration relative = 0.01), et un comportement plutôt hydrophobe dans le cas du dodecanethiol en tant qu'espèce majoritaire en solution (concentration relative = 100) (voir figure page suivante 5.7). On peut donc dire d'une certaine façon, que le ratio en solution reflète

le comportement général de la monocouche.

La zone plus intéressante est celle où les deux espèces sont dans des concentrations relatives semblables, $C \in [0, 1; 1]$. On peut y voir que globalement le comportement reste linéaire. La mesure correspondant à une concentration relative de 0,7 présente un angle de contact moyen en dehors du comportement linéaire, ce qui est très probablement lié à une erreur de préparation de la solution de mélange. En effet dans cette zone où $C \in [0, 1; 1]$, de petites erreurs sur la concentration d'une des deux espèces en solution, peuvent influencer sensiblement la proportion relative des deux espèces en surface.



Echelle linéaire sur la zone où C est comprise entre 0,1 et 1

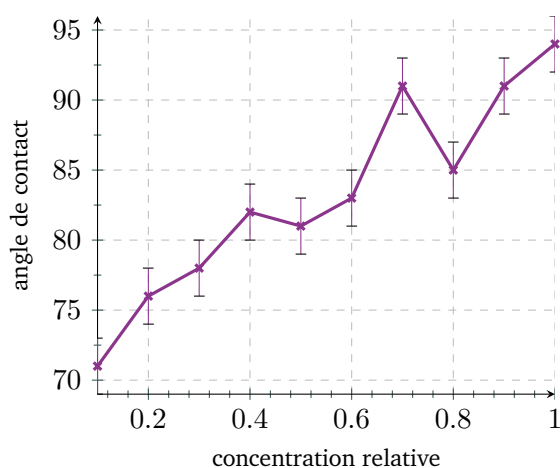


Figure 5.7 — En haut : Evolution en échelle semi-logarithmique de l'angle de contact en fonction de la concentration relative C en solution des alcanes thiols non fonctionnalisés, C12SH, et des thiols amines, NH3C11SH. 100 représente une solution uniquement composée de dodecanethiols. En bas, l'évolution est représentée en échelle linéaire pour la zone où C est comprise entre 0,1 et 1.

III. Photo-isomérisation d'azobenzènes chimisorbés

6. Dérivés d'azobenzène : généralités et rappels de quelques études en SAMs

CONTENU

6.1 Généralités	103
6.1.1 Azobenzène et photochromisme	103
6.1.2 Photo-isomérisation et mécanisme de réaction	104
6.1.3 Influence de la substitution	105
6.1.4 Intérêts applicatifs	106
6.2 Photo-isomérisation de SAMs pures d'azobenzènes	109
6.2.1 Physisorption sur HOPG	110
6.2.2 Physisorption sur surfaces métalliques - étude UHV	112
6.2.3 Chimisorption sur Or et Gène stérique	113
6.3 Contrôle de l'espacement inter-moléculaire	119
6.3.1 Modification de l'ancrage de l'entité azoïque	119
6.3.2 Dérivés disulfures	120
6.3.3 Les SAMs mixtes	123
6.3.4 Structuration de la surface	125
6.4 Conclusion et Problématique	129

Ce chapitre est tout d'abord consacré à la présentation générale de la photo-isomérisation pour des systèmes photochromes de type azobenzène ainsi qu'aux intérêts applicatifs que peut offrir ce type de molécule. Ensuite, nous discuterons de diverses publications consacrées à ce phénomène plus particulièrement dans le cas de monocouches auto-assemblées en surface (physisorbées et chimisorbées). La dernière partie présentera différentes solutions mises en œuvre pour diluer des azobenzènes chimisorbés en surface d'or parmi d'autres molécules inertes. Nous verrons donc leur influence sur la réponse photo-induite.

Bien que le photochromisme d'azobenzène ait fait l'objet de nombreuses études, la description qui suit n'est pas exhaustive, nous avons cherché ici à confronter différents résultats pouvant parfois apparaître en contradiction sur ce sujet. Dans ce cadre, nous nous sommes essentiellement limités aux azobenzènes, bien que d'autres molécules photochromes formant des systèmes auto-assemblés aient pu être aussi étudiées^{192,193}.

192. S.V. SNEGIR et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 2433–2436, 2011.

193. K. UCHIDA et al. *J.A.C.S.*, **133**, 9239–9241, 2011.

6.1. Généralités

6.1.1 Azobenzène et photochromisme

L'azobenzène, ou azobenzène-aromatique, est constitué d'un diazène possédant à chaque extrémité un groupe phényle. Ces groupements π -conjugués impliquent une coloration à ces systèmes. Les deux photo-isomères possédant des propriétés d'absorption du spectre électromagnétique différentes, le terme de photochromisme peut également être rencontré pour définir ce type de système. Ces deux formes sont ainsi distinctes spectralement ce qui permet le contrôle de l'existence de l'une par rapport à l'autre. Ces deux formes sont appelées communément E et Z ou encore respectivement *trans* et *cis* ; c'est cette dernière appellation qui sera utilisée au cours de ce manuscrit.

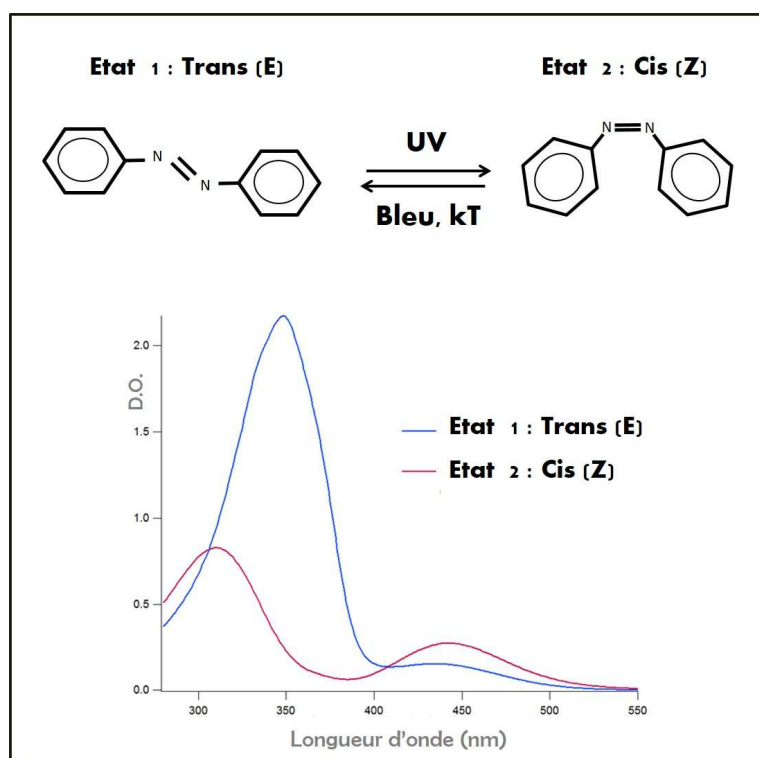


Figure 6.1 – Structures des photo-isomères de l'azobenzène et leurs propriétés d'absorption en solution.

L'isomérisation de l'azobenzène implique un changement géométrique important dans les trois dimensions de l'espace qui lui permet notamment d'acquies un moment dipolaire :

- l'isomère *trans* présente une longueur d'environ 1 nm pour un angle de torsion entre groupes phényles de 17°. Le moment dipolaire est alors nul.
- l'isomère *cis* ne présente plus qu'une longueur d'environ 5,5 Å pour un angle de torsion entre phényles d'environ 55°. Cette forme possède un moment dipolaire d'environ 3 Debye.

La présence de la forme *cis* peut donc être mise en évidence par des modifications de conductance¹⁹⁴ ou du caractère hydrophile¹⁹⁵. Le volume requis pour le changement de conformation est supérieur au volume occupé par la molécule en état *trans* ou *cis*^{196,197}. Ainsi, il est estimé que l'isomérisation par mécanisme d'inversion requiert un volume libre d'environ 0,12 nm³ et qu'il faut disposer approximativement d'un espace de 0,38 nm³ pour le mécanisme de rotation¹⁹⁸

194. K. SMAALI et al. *ACS Nano*, **4**, 2411–2421, 2010.

195. S.-K. OH et al. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2262–2269, 2002.

196. C.J. BARRETT et al. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8836–8842, 1996.

197. T. NAITO et al. *Polymer*, **34**, 4140–4145, 1993.

198. K.G. YAGER et al. *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, **182**, 250–261, 2006.

(voir partie suivante 6.1.2 pour la présentation de ces deux mécanismes). Ces modifications intramoléculaires nécessitent de considérer l'influence d'effets stériques. Ceux-ci peuvent, en effet, empêcher tout changement de conformation si le volume libre est contraint notamment par la proximité avec des molécules voisines (cas des systèmes denses auto-assemblés) ou avec une surface donnée.

<i>Propriétés des photo-isomères</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
Longueur (nm)	0,99	0,55
Planéité	<i>quasi – plan</i>	3D
Volume	V_{trans}	$V_{trans} + 0,2nm^3$ (208·209)
Moment Dipolaire (Debye)	0	3.1
Absorption maximum (nm)	320	440

Table 6.1 – Tableau récapitulatif des propriétés caractéristiques des photo-isomères *trans* et *cis* de l'azobenzène.

6.1.2 Photo-isomérisation et mécanisme de réaction

Cette réaction photo-induite peut se décrire de la manière suivante : l'entité azoïque dans son état fondamental *trans* absorbe un photon d'énergie appartenant à sa bande d'absorption principale (centrée vers 320 nm). Une fois dans son état excité, la molécule peut relaxer vers un autre état fondamental *cis*, d'énergie supérieure d'environ 50 kJ/mol à l'état de conformation *trans*. Si le changement de conformation *trans*→*cis* ne peut s'effectuer que par absorption d'un photon, le passage de la forme *cis*→*trans* peut être soit induit par un photon d'énergie visible (dans les 440 nm), soit par activation thermique (voir figure 6.2).

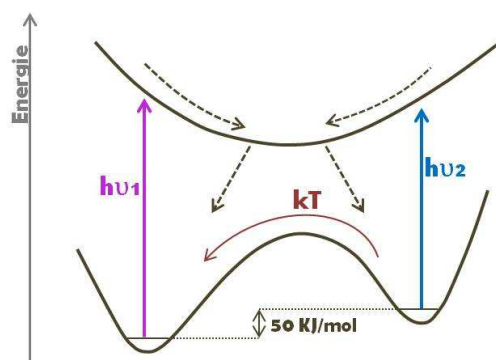


Figure 6.2 – Représentation schématisée des niveaux d'énergie accessibles lors de la photo-isomérisation¹⁹⁹.

Pour expliquer le changement de géométrie important entre les deux formes, deux mécanismes principaux sont généralement invoqués (voir figure 6.3) :

- Une rotation hors du plan des groupes phényle, autour de la liaison N=N.
- une inversion dans le plan de la molécule d'un des groupements phényles.

Le mécanisme d'isomérisation de la molécule d'azobenzène reste encore un sujet de controverse, d'ailleurs deux autres mécanismes sont également proposés : l'inversion concertée et

199. P. TEGEDER. *J. Phys. : Condensed Matter*, **24**, 394001(34), 2012.

l'inversion-rotation assistée²⁰⁰. Il semble néanmoins que l'inversion serait énergétiquement plus favorable notamment lorsque les molécules sont insérées dans des monocouches en surface²⁰¹. Par ailleurs, même en solution lorsque les molécules sont « libres », il n'est pas évident que le même mécanisme intervienne lors d'une isomérisation par absorption d'un photon ou suite à l'activation thermique lors du retour *cis*→*trans*^{202,203}.

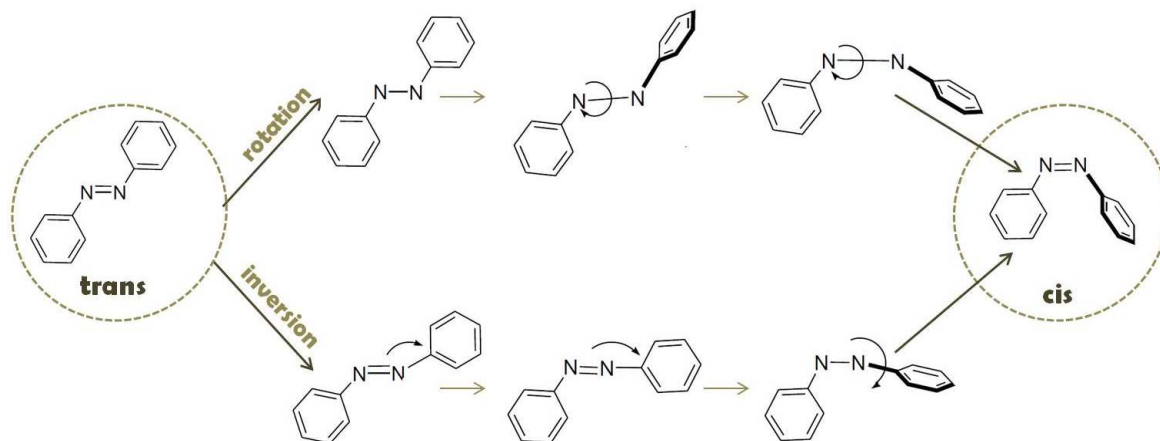


Figure 6.3 – Mécanismes de rotation et d'inversion de la photo-isomérisation *trans* vers *cis* ²⁰⁰.

6.1.3 Influence de la substitution

La position en énergie des bandes d'absorption des deux photo-isomères est très sensible aux substitutions apportées de part et d'autre des groupements phényles. Ainsi la position relative des premières bandes d'absorption ($n-\pi^*$) et ($\pi-\pi^*$) de l'isomère *trans* détermine le classement des azobenzènes plus ou moins substitués en trois grandes catégories²⁰⁴ (figure 6.4) :

- 1. azobenzène non substitué** : l'état de plus basse énergie est ($n-\pi^*$). Sa présence spectroscopique est signalée par une bande de faible intensité dans le domaine visible (440 nm) puisqu'elle est associée à une transition interdite. La bande ($\pi-\pi^*$) est quant à elle de forte intensité dans le domaine ultra-violet (autour de 320 nm). Pour ce type de molécule, le retour thermique à la conformation *trans* est lent (ordre de la journée).
 - 2. amino-azobenzène** : substitué par des groupements amino ou hydroxy. Les bandes ($n-\pi^*$) et ($\pi-\pi^*$) sont à des énergies comparables et se recouvrent. Le retour thermique de la forme *cis* vers la forme *trans* est plus rapide que précédemment.
 - 3. pseudo-stilbène** : substitué par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons de part et d'autre des cycles phényles. L'état de plus basse énergie correspond ici à la transition ($\pi-\pi^*$). Ces molécules possédant des conversions *trans*→*cis*→*trans* très rapides sont également appelées « push-pull ».
- * les propriétés optiques d'un azobenzène sont notamment dépendantes du solvant utilisé (polarité, viscosité) et de la température.
 - * la forme *cis* d'un azobenzène non substitué possède un temps de demi-vie dans le noir de quelques jours à température ambiante. Le retour thermique est généralement considéré comme négligeable lors d'une isomérisation *cis*→*trans* sous illumination à faible puissance pendant quelques heures.

200. H.M. DHAMMIKA-BANDARA et al. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1809–1825, 2012.

201. R. WANG et al. *J.A.C.S.*, **126**, 3234–3243, 2004.

202. H. RAU et al. *J. Photochem. and Photobiol. A : Chemistry*, **42**, 321–321, 1988.

203. R. CIMIRAGLIA et al. *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 430–435, 1994.

204. Z. SEKKAT et al. *Photoreactive Organic Thin Films*. Academic Press, 2002.

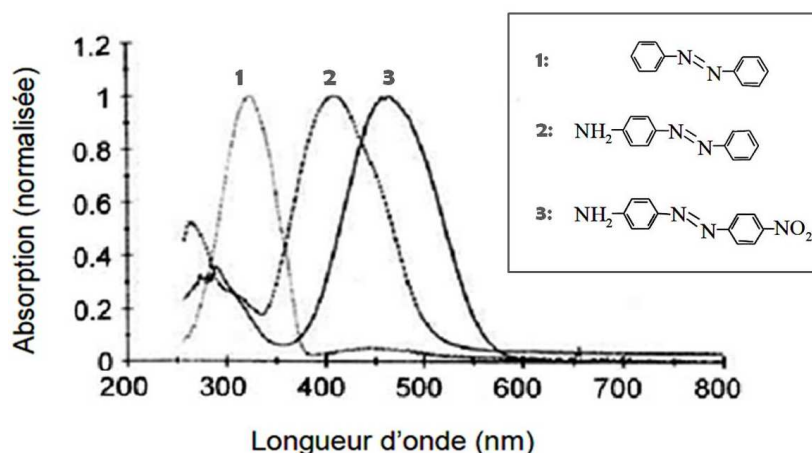


Figure 6.4 — Courbes d'absorption de la forme *trans* pour les différents composés : 1. azobenzènes non substitués, 2. amino-azobenzènes, 3. pseudo-stilbènes - figure adaptée²⁰⁴.

* étant données les différences de rendement quantique des deux formes, il est possible de n'exciter qu'un seul des deux isomères en utilisant la longueur d'onde appropriée.

6.1.4 Intérêts applicatifs

L'intérêt des photochromes en général est de transiter entre deux états possédant des caractéristiques bien distinctes sous excitation lumineuse ; c'est pourquoi ils sont intensivement étudiés (azobenzènes, dérivés de pyrans²⁰⁵⁻²¹⁰, stilbènes²¹¹, diarylethene, imines²¹²...). L'azobenzène reste probablement le photochrome le plus étudié ces dernières années notamment parce qu'il bénéficie d'une grande stabilité chimique aux températures ambiantes et sous les illuminations UV-visibles, ce qui lui procure une faible fatigabilité face aux cycles d'illumination^{198,204}. Il devient ainsi un bon candidat pour la réalisation de :

- les transistors organiques : les états *trans* et *cis* donnant lieu à des propriétés de conduction différentes, il est alors possible de moduler l'apport du courant dans des couches de polymères incluant des entités photochromes. Cette propriété est utilisée notamment pour le développement des couches actives de porteurs de charges pour les mémoires ou interrupteurs moléculaires (« switch »)²¹³ ;

- diverses applications pour la biologie : par la possibilité d'actionner ou d'éteindre une fluorescence en couplant ces photochromes à des fluorophores (transferts d'énergie résonant de type Förster). Cette propriété peut donc être utilisée en imagerie biologique. On peut également utiliser les modifications structurales photo-induites pour contrôler avec la lumière certaines fonctions biomoléculaires comme la délivrance de principes actifs^{214,215}. De tels complexes fluorophores-photochromes sont développés pour être excités optiquement dans l'infra-rouge, puisque ce domaine spectral est plus adapté au monde biologique que l'ultra-violet (meilleure

205. Y. LI et al. *J. Mater. Chem.*, **22**, 4261–4265, 2012.

206. B. SEEFELDT et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, 213–220, 2010.

207. L. CHEN et al. *J. Luminescence*, **131**, 1617–1620, 2011.

208. Y. WANG et al. *Bio Macromol.*, **13**, 2585–2593, 2012.

209. B-F. ZHANG et al. *Chem. Commun.*, **48**, 7244–7246, 2012.

210. J-C. BOYER et al. *J.A.C.S.*, **133**, 15766–15772, 2011.

211. H. KARIMI-ALAVIJEH et al. *J. Appl. Phys.*, **115**, 093706(6), 2014.

212. S. van de LINDE et al. *Opt. Materials*, **30**, 876–880, 2008.

213. T. TSUJIOKA et al. *J. of Photochem. and Photobiol. C : Photochem. reviews*, **11**, 1–14, 2010.

214. A.A. BEHARRY et al. *Angew. Chem.*, **123**, 1361–1363, 2011.

215. A.F. GRIMES et al. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14257–14265, 2007.

pénétration dans les tissus)^{216,217} ;

- surfaces à hydrophobie contrôlée : le caractère hydrophile/hydrophobe de substrats ou films fonctionnalisés par des azobenzènes peut être modifié sous illumination (voir figure 6.7). Ichimura^{195,218} a ainsi observé le déplacement d'une goutte d'huile à la surface d'un substrat silanisé recouvert d'une monocouche d'azobenzènes sous un gradient d'illumination. En structurant la surface il est également possible d'amplifier cette propriété et de créer des surfaces super-hydrophobes^{219,220} ;

- la réalisation de nano-moteurs moléculaires : par la possibilité de modifier l'organisation de structures complexes dans lesquels les photochromes sont insérés^{221–223}. Pour une vue générale de ce sujet, il est possible de lire différentes revues^{224–227} ;

- mémoires optiques : une matrice polymère contenant des entités azoïques peut acquérir des propriétés de biréfringence photo-induite et de dichroïsme, lors de la réorientation par rotation et translation des azobenzènes à la manière de l'effet Weigert pour les cristaux liquides²²⁸. En fait, les molécules d'azobenzènes se réorientent perpendiculairement à la polarisation du champ excitateur²²⁹. En faisant interférer deux faisceaux polarisés circulaires droit et gauche, le champ résultant possède une intensité constante mais une polarisation périodiquement modulée. Il est alors possible de créer des réseaux de biréfringence pouvant être effacés thermiquement ou optiquement tant que les molécules ne sont pas photo-dégradées^{230–234} ;

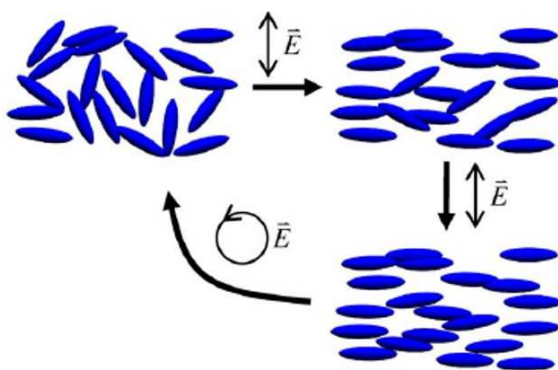


Figure 6.5 — Une distribution initiale isotrope de dérivés azoïques peut devenir progressivement anisotrope suite à la propriété de réorientation des molécules d'azobenzènes dans la direction perpendiculaire à la polarisation excitatrice. Une illumination de polarisation circulaire peut restaurer l'isotropie¹⁹⁸.

- migration de matière : la réorientation des molécules sous l'action du champ incident est

216. S. SAMANTA et al. *J.A.C.S.*, **135**, 9777–9784, 2013.
217. B-K. TSAI et al. *J. Mater. Chem.*, **22**, 20874(4), 2012.
218. S-K. OH et al. *Science*, **288**, 1624–1626, 2000.
219. H-S. LIM et al. *Chem. Commun.*, **46**, 4336–4338, 2010.
220. K. UCHIDA et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6470–6473, 2006.
221. Y. YANG et al. *J.A.C.S.*, **134**, 20645–20653, 2012.
222. M. BARONCINI et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 4223–4226, 2012.
223. L. HEINKE et al. *ACS Nano*, **8**, 1463–1467, 2014.
224. E. MERINO et al. *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, 1071–1090, 2012.
225. W.R. BRONE et al. *Nature Nanotechnology*, **1**, 25–35, 2006.
226. B.L. FERGINGA et al. *Chem. Rev.*, **100**, 1789–1816, 2000.
227. M-M. RUSSEW et al. *Adv. Mater.*, **22**, 3348–3360, 2010.
228. J. DELAIRE et al. *Chem. Rev.*, **100**, 1817–1845, 2000.
229. C. JONES et al. *Nature*, **351**, 15, 1991.
230. P. ROCHON et al. *Appl. Phys. Lett.*, **136**, , 1995.
231. C. FIORINI et al. *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 415–420, 1998.
232. A. APOSTOLUK et al. *Optics Letters*, **27**, 141–150, 2002.
233. A. NATANSOHN et al. *Chem. Rev.*, **102**, 4139–4176, 2002.
234. J-M. NUNZI et al. *Pure Appl. Opt.*, **7**, 141–150, 1998.

couplée en même temps à des mouvements de translation des molécules azoïques²³⁵. Cet effet permet de structurer de manière réversible la matière par l'action de la lumière par les migrations de matière alors photo-induites (voir figure 6.6.(a)). Cette particularité permet la création de réseaux de diffraction et peut induire dans certains cas une déformation réversible sous illumination de films de polymères auto-soutenus^{236,237} (voir figure 6.6.(b)). Pour plus d'indications sur les propriétés photo-mécaniques de films d'azobenzène il est possible de se référer à la revue écrite par C.J. Barrett par exemple²³⁸, ou à certains travaux de thèse pour obtenir plus de détails sur les réseaux de biréfringence et de migration de matière photo-induite^{239,240} ;

- imagerie du champ local : sous excitation optique, il est possible d'utiliser les propriétés d'exaltation de champ de nanostructures résonantes avec un azopolymère qui les recouvre. Dans ce cas, les variations de polarisation et de gradient de champ permettent une migration de matière de l'azopolymère. En réalisant des cartographies AFM avant et après illumination, il est donc possible de reconstituer une cartographie indirecte du champ local²⁴¹⁻²⁴³.

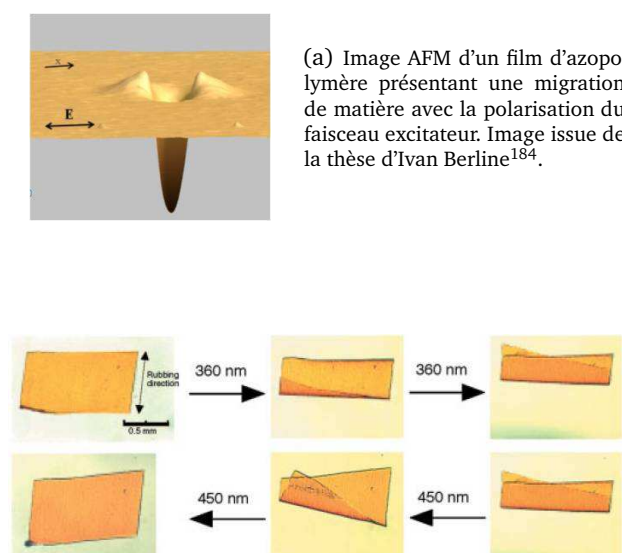


Figure 6.6 – Illustrations du mouvement photo-induit pour des films d'azo-polymères.

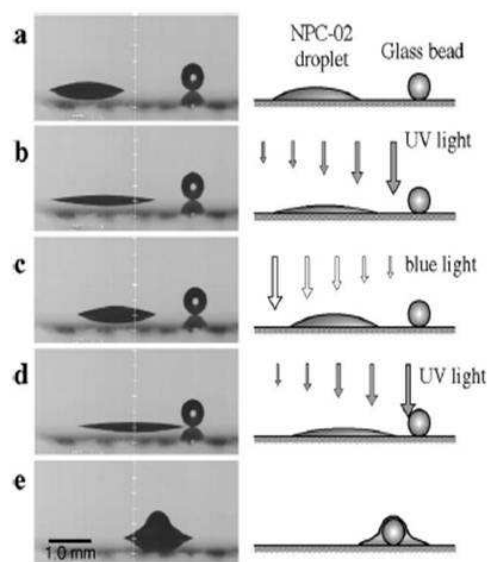


Figure 6.7 – Déplacement photo-induit d'une goutte d'huile déposée sur une surface fonctionnalisée par des entités azobenzènes (a à d). Suivant le gradient d'intensité lumineuse, plus ou moins d'azobenzènes changent de conformation et la goutte se déplace jusqu'à atteindre la bille de repérage (e).²¹⁸

235. P. LEFIN et al. *Pure Appl. Opt.*, **7**, 71, 1998.

236. Y. ZHANG et al. *Langmuir*, **29**, 14919–14925, 2013.

237. T. IKEDA et al. *Adv. Mater.*, **15**, 201–205, 2003.

238. Z. MAHIMWALLA et al. *Polym. Bull.*, **69**, 967–1006, 2012.

239. D. GARROT. *Etude par microscopie en champ proche des phénomènes de migration de matière photo-induite dans les matériaux photochromiques*. UFR Sciences. Université de Paris Sud XI, 2006.

240. C. HUBERT. *Processus de migration moléculaire en milieu polymère. Application à la réalisation de nanostructures organisées optiquement*. UFR Sciences. Université de Paris Sud XI, 2003.

241. C. HUBERT et al. *Nano Letters*, **5**, 615–619, 2005.

242. C. HUBERT et al. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4111–4116, 2008.

243. M. HAGGAI et al. *ACS Nano*, **6**, 1299–1307, 2012.

6.2. Photo-isomérisation de SAMs purs d'azobenzènes

A l'échelle macroscopique, les effets photo-mécaniques des azobenzènes sont bien avérés, mais, qu'en est-il du point de vue microscopique et notamment nanométrique ? La question est donc de savoir s'il est possible, par exemple, d'observer des changements de réseau sous illumination lorsque l'on travaille à l'échelle de la molécule « isolée », c'est-à-dire bien identifiée sous la pointe STM.

Prenons le cas de la molécule de DRPR (dérivé de Disperse Red 1) qui, incorporée dans des films polymères, permet leur structuration sous illumination à l'échelle optique²⁴⁴. Lorsque cette molécule s'adsorbe sur une surface métallique d'or, le STM permet la visualisation de très jolis réseaux bien définis (voir figure 6.8), mais qui ne présentent aucune photo-réactivité sous illumination in-situ²⁴⁵. Dans ce cas, les problématiques du découplage électronique avec la surface (les molécules sont directement en contact avec la surface et notamment par les atomes d'azote) et de l'importance des interactions intermoléculaires (organisation « tête bêche ») sont ici soulevées.

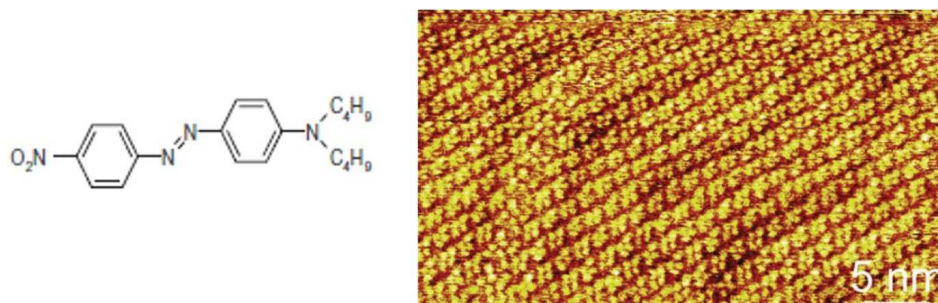


Figure 6.8 – Image STM d'une SAM du composé DRPR à l'interface liquide-solide. On peut apercevoir les chevrons de la reconstitution de l'or derrière le réseau moléculaire - conditions : $30 \times 20 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = 0,2 \text{ V}$.²⁴⁵

Pourtant, il est possible d'observer des modifications structurales sous l'action d'un paramètre extérieur avec ce type de technique. Ainsi, des molécules isomérisables thermiquement auto-assemblées sur graphite montrent un changement d'organisation²⁴⁶ (encadré ci-dessous).

De plus, il faut garder à l'esprit que l'observation à l'échelle moléculaire nécessite l'intervention de techniques de sonde locale. Or celles-ci utilisent une pointe très proche du système d'étude. Des perturbations peuvent donc être induites, à la fois mécaniques mais aussi électroniques dans le cas de la microscopie à effet tunnel où de très forts champs résident dans la jonction. Cette caractéristique est d'ailleurs utilisée dans les expériences dites de « manipulation » sous pointe STM réalisées généralement sous ultra-vide et pour des tensions assez importantes (2 à 3 V). Les molécules étudiées peuvent alors adopter différentes configurations géométriques selon le peuplement des niveaux vibrationnels excités par les électrons tunnels²⁴⁷⁻²⁵⁰.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un azobenzène mais d'une molécule isomérisable thermiquement, le passage d'un réseau de forme lamellaire à un réseau hexagonal a pu être observé en augmentant progressivement la température (jusqu'à 150° C)²⁴⁶. Ce réseau reste stable mais

244. C. FIORINI et al. *Macromol. Symp.*, **137**, 105–113, 1998.

245. K. PERRONET et al. *Europhysics Letters*, **74**, 313–319, 2006.

246. D. ROHDE et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3996–4000, 2006.

247. C. DRI et al. *Nature Nanotechnology*, **3**, 649–653, 2008.

248. M.J. COMSTOCK et al. *Phys. Rev. B*, **72**, 153414(4), 2005.

249. M. LASTAPIS et al. *Science*, **308**, 1000–1003, 2005.

250. N. HENNINGSEN et al. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14843–14848, 2007.

si la température devient supérieure, un début de désorption est observé. Cette formation en trimères est attribuée à la présence de liaisons H.

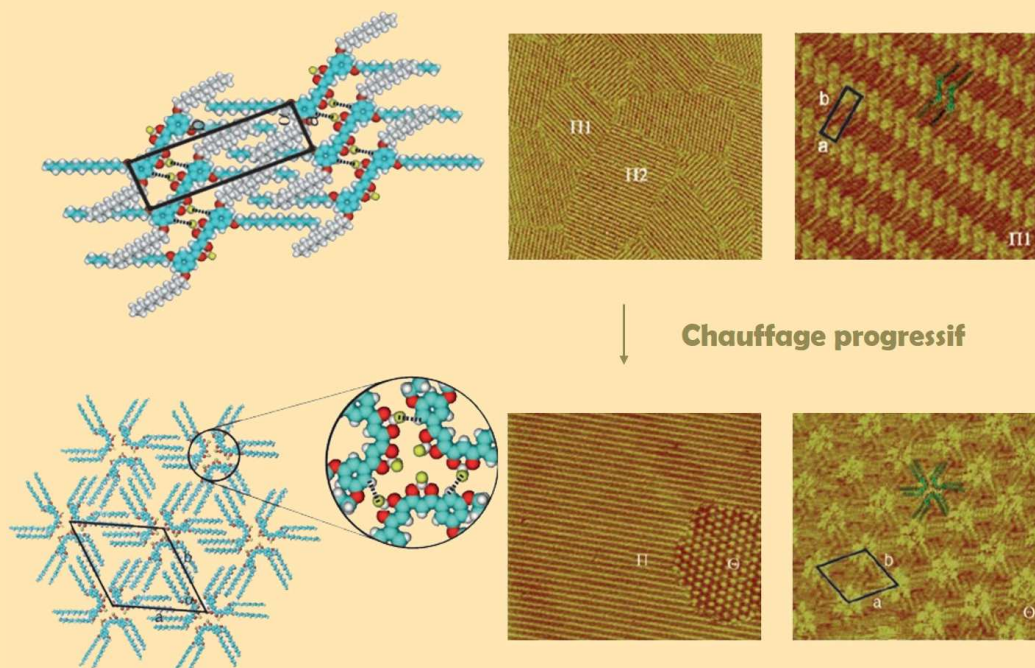


Figure 6.9 — Cas indiscutable de la modification d'un réseau sous action thermique. La série du haut représente le réseau formé par la molécule à l'état initial, la série du bas représente un état intermédiaire où la température portée à 100° C apporte un changement de domaine. Lorsque la température est augmentée jusqu'à 150° C l'ensemble de la surface est assemblée sous cette forme.

6.2.1 Physisorption sur HOPG

Malgré de nombreuses études réalisées, mais dont nous ne présentons ici que quelques exemples, les paramètres clés à maîtriser pour permettre une photo-isomérisation d'azobenzènes en monocouches semblent assez difficiles à définir.

En effet, dans certains cas aucun changement de conformation ne peut être mis en évidence sous illumination à l'interface liquide-solide²⁵¹ (figure 6.10). Les auteurs pensent ainsi que les molécules *cis* présentes en solution ne sont pas suffisamment stables pour remplacer les molécules formant le réseau initialement observé. Cela signifie également que les entités azobenzènes en surface ne présentent pas d'activité photo-induite.

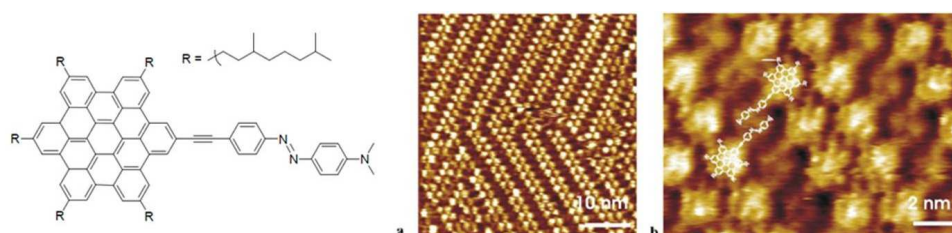


Figure 6.10 — Modèle de la molécule et images STM du réseau formé à l'interface liquide-solide.²⁵¹

251. M. Ai et al. *Appl. Phys. A*, **93**, 277–283, 2008.

D'autres études aboutissent aux mêmes conclusions, même si les observations sont un peu différentes. Lorsque la monocouche est illuminée, le réseau devient de moins en moins bien résolu, ce qui laisse penser que la forme *cis* ne peut géométriquement pas s'adsorber sur la surface. En effet, lorsque l'illumination est arrêtée, le réseau se reforme, ce qui semble confirmer que seule la forme *trans* peut s'assembler.²⁵² (voir figure 6.11).

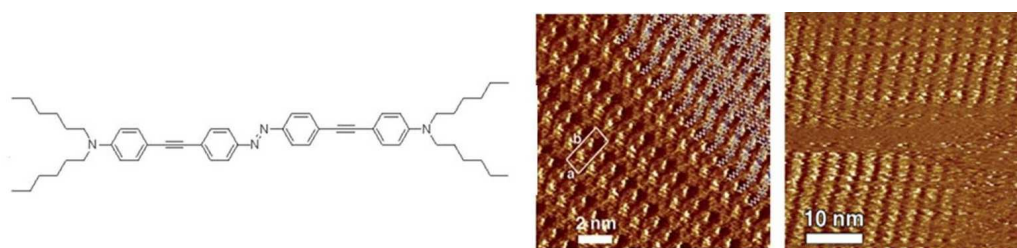


Figure 6.11 – Modèle de la molécule et auto-assemblage de la forme *trans* (gauche). L'image STM de droite montre une disparition du réseau (100 min d'illumination)²⁵².

Il existe tout de même des exemples où le réseau formé par la forme *cis* peut être visualisé^{253–255}. Ainsi, une densification du réseau après illumination ultra-violet a pu être observée²⁵⁶ (figure 6.12).

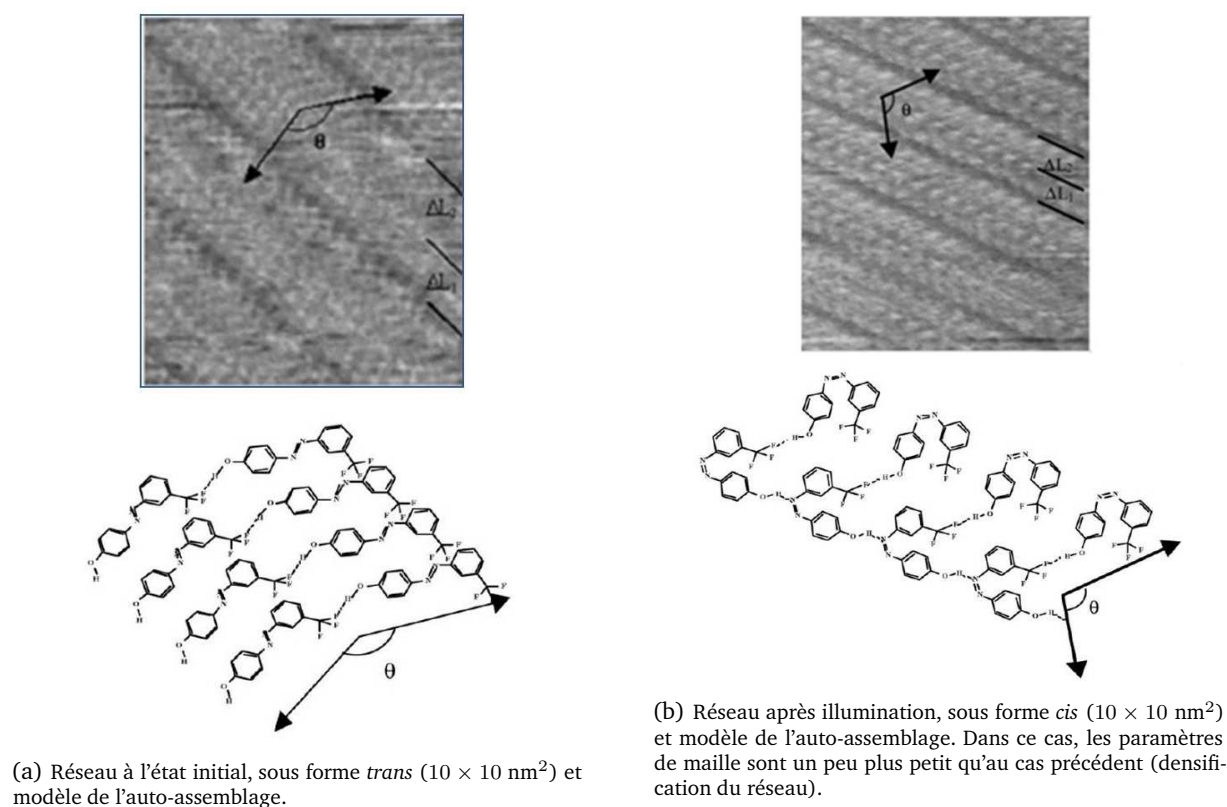


Figure 6.12 – Evolution du réseau sous illumination.²⁵⁶

252. J. ZEITOUNY et al. *J. Mater. Chem.*, **19**, 4715–4724, 2009.

253. K. TAHARA et al. *Angew. Chem.*, **52**, 8373–8376, 2013.

254. P.C.M. GRIMM et al. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 1519–1524, 1997.

255. Y.T. SHEN et al. *J.A.C.S.*, **131**, 6174–6180, 2009.

256. C-L. FENG et al. *Surface Science*, **513**, 111–118, 2002.

Dans ces trois cas, on constate une assez forte similitude entre les systèmes étudiés : le groupement azobenzène est lié à d'autres entités et les réseaux initialement formés par l'isomère *trans* sont stables à l'interface liquide-solide. Néanmoins, dans le premier cas, les entités azobenzènes sont suffisamment proches pour peut-être subir des interactions $\pi - \pi$, dans le second la molécule est peut-être trop volumineuse par rapport à l'azobenzène pour s'adsorber après repliement sous illumination. Dans le dernier cas, l'entité azobenzène semble être légèrement surélevée de la surface contrairement aux précédents ; ce découplage semble permettre la mise en évidence d'une photo-isomérisation ?

6.2.2 Physisorption sur surfaces métalliques - étude UHV

Le travail à l'interface liquide-solide rend plus difficile l'identification des paramètres à contrôler. Ainsi, l'existence d'une sorte de réservoir de molécules pose la question de la mobilité des molécules et d'échanges possibles entre molécules adsorbées et molécules solvatées. C'est pourquoi nous nous intéressons ici aux études réalisées par Crommie et Tegeder sous Ultra-Haut Vide sur des dérivés azoïques physisorbés sur surfaces métalliques. La dynamique du système est, dans ce cas, simplifiée puisqu'une fois la monocouche créée, les molécules la constituant ne peuvent pas repartir dans l'environnement.

Influence de la structure de la molécule

Alors qu'un azobenzène non substitué ne présente pas d'isomérisation lorsqu'il est déposé directement sur une surface d'Au<111>, un dérivé azoïque possédant des chaînes butyles greffées aux groupes aromatiques de l'azobenzène est réactif sous illumination (TTB-Azo)^{257,258} (voir figure 6.13). D'après la partie 1 consacrée aux états excités, nous pouvons donc penser que cette molécule est suffisamment surélevée pour être découplée du substrat bien que les rendements quantiques soient très différents de ceux observés en solution (découplage partiel). Dans cette optique, les auteurs modifient simplement l'emplacement de ces chaînes du dérivé TTB sur les groupements aromatiques pour lui permettre de s'éloigner différemment de la surface d'Au<111>²⁵⁹ (TTB-Azo-incliné). Ce nouveau dérivé azobenzène ne possède effectivement pas tout à fait la même organisation en surface que le précédent, mais il est aussi devenu complètement inactif. Les auteurs attribuent ce comportement aux modifications des interactions de l'azobenzène avec la surface. Ils évoquent également une gêne stérique due aux groupements latéraux qui empêcheraient le processus d'inversion, supposé être le processus de photo-isomérisation majoritaire pour le TTB-Azo.

Influence de la surface

Néanmoins, la conformation ne semble pas être la seule responsable de la conservation des propriétés photo-induites. Des dérivés de stilbènes et d'azobenzènes ont ainsi été étudiés simultanément sur Au<111> par Tegeder²⁶⁰. Si les deux molécules adoptent le même arrangement planaire en surface, les dérivés de stilbènes ne présentent aucune réactivité sous illumination (HREELS et Photo-Emission). L'explication de ce comportement est apportée par la prise en compte des transferts de charges entre le substrat et la molécule induits par l'illumination. Ainsi, dans le cas du stilbène, le recouvrement des orbitales d du substrat d'or avec l'orbitale HOMO de la molécule est plus faible que dans le cas du dérivé azobenzène. Le même principe d'isomérisation « assistée par le substrat » semble être également à l'origine de la photo-réactivité observée par

257. M.J. COMMSTOCK et al. *P.R.L.*, **99**, 038301(4), 2007.

258. S. HAGEN et al. *Chem. Phys. Lett.*, **444**, 85–93, 2007.

259. J. CHO et al. *J. Chem. Phys.*, **133**, 234707(5), 2010.

260. F. LEYSSNER et al. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1231–1239, 2010.

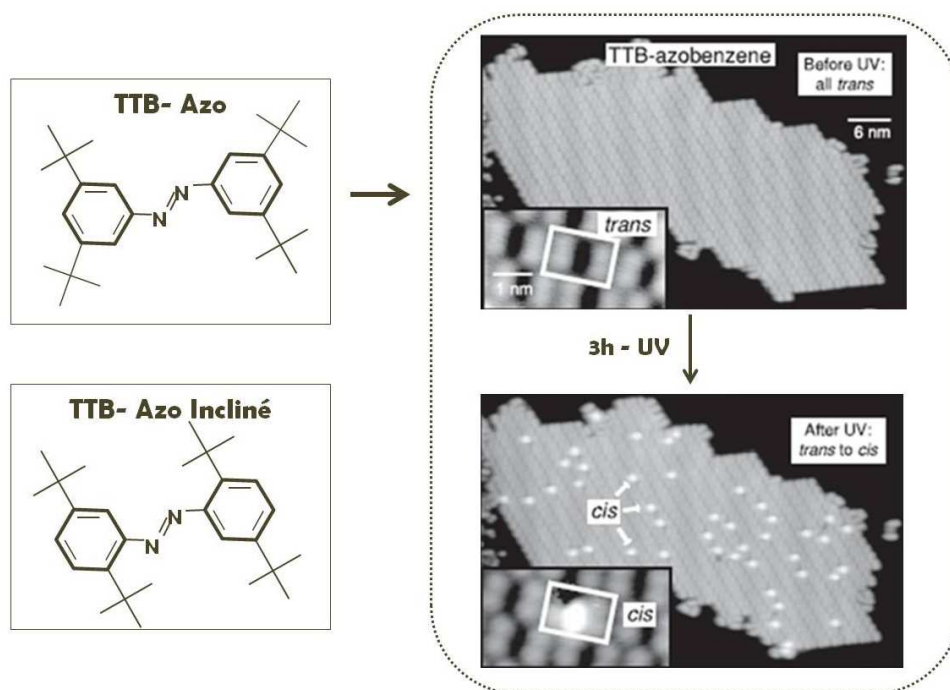


Figure 6.13 — A gauche représentation des deux molécules TTB-Azo et TTB-Azo incliné. Seule la première montre une photo-isomérisation sous illumination (conditions 3h d'UV à 90 mW/cm^2) - figure adaptée de Commstock²⁵⁷.

Crommie²⁶¹.

D'autres dérivés d'azobenzènes ont également été étudiés sur différentes surfaces. Le groupe de Grill a montré qu'une isomérisation observée sur $\text{Au}<111>$ n'implique pas forcément qu'elle se conserve sur des surfaces de $\text{Cu}<111>$ ou $\text{Au}<100>$ ²⁶². L'influence de la rugosité de la surface sur l'arrangement en surface a notamment été proposée. D'une manière générale, une étude fonctionnant sur un substrat n'est pas directement adaptable à une autre surface puisque l'arrangement n'étant pas nécessairement le même, les interactions molécule-substrat sont modifiées²⁶³. Ainsi, les interactions molécule-molécule peuvent être davantage impliquées par exemple²⁶⁴.

6.2.3 Chimisorption sur Or et Gène stérique

L'arrangement géométrique du groupe actif en surface semble, d'après ces études, être très important pour l'observation de la photo-isomérisation de l'azobenzène, et se trouve dicté notamment par le substrat qui peut lui-même influencer les interactions molécule-molécule. Ces deux phénomènes peuvent ainsi modifier le comportement de systèmes incluant des entités azobenzènes (interactions $\pi - \pi$, manque de volume libre). Comme déjà évoqué précédemment, la formation de monocouches sur des surfaces pose non seulement le problème des interactions intermoléculaires mais également le problème des interactions avec le substrat, celui-ci induisant de nouvelles contraintes géométriques et de nouvelles voies de relaxation aux électrons excités (couplage aux phonons du substrat ou création de paires électron-trou (adsorbats et surface),...)

Afin de pouvoir contrôler le découplage électronique vis-à-vis du substrat, nous avons choisi d'étudier un système basé sur la structure moléculaire d'un thiol. Ce type de molécule permet

261. M. WOLF et al. *Surf. Science*, **603**, 1506–1517, 2009.

262. M. ALEMANI et al. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10509–10514, 2008.

263. G. FLOSS et al. *J. Chem. Phys.*, **137**, 234701(5), 2012.

264. I.V. PECHENEZHSKIY et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1052–1055, 2012.

une gestion contrôlée de la distance azobenzène-surface en modifiant la longueur de la chaîne sous l'entité azobenzène ; ceci permet donc d'étudier facilement l'influence du découplage avec la surface d'or sur la photo-isomérisation. En effet, nous avons vu que des systèmes moléculaires directement en contact avec le substrat ne présentent aucune photo-réactivité. Cet effet est d'ailleurs confirmé par des études réalisées dans le groupe de Fox, où des dérivés azoïques greffés à des nano-particules d'or de faible diamètre sont plus efficaces pour de longues chaînes sous-jacentes que pour les courtes chaînes²⁶⁵.

Pour la gestion des interactions intermoléculaires et de la gêne stérique, il existe la possibilité de diluer ces entités azoïques parmi une couche auto-organisée d'alcanes thiols non fonctionnalisés. Il s'agit donc de réaliser une SAM mixte (alcane thiol/dérivé azoïque), même si nous avons vu qu'il n'était pas toujours évident de maîtriser l'organisation relative des deux espèces en présence (chapitre « SAMs bi-fonctionnelles » partie 2.2, page 55).

Systèmes photo-actifs

Il existe de nombreuses études concernant les azobenzènes greffés à une chaîne thiolée. Même si l'étude qui a été menée n'est pas exhaustive, il apparaît que trois grands types de molécules restent réactives sous illumination en SAMs pures même si les deux premiers semblent être un peu plus efficaces que le dernier :

- azobenzène greffé à un phenyle^{266–268} ;
- azobenzène greffé à un bithiophène^{194,269} ;
- azobenzène greffé à une chaîne aliphatique (« l'azo thiolé ») pour différentes longueurs de chaîne d'espacement : 3C^{270,271}, 10C²⁷², 11C^{273,274}. Ce système étant celui que nous avons plus particulièrement étudié, une étude détaillée concernant son organisation en surface et sa réactivité sous illumination fait l'objet de la partie suivante page 116.

Pour les espèces 1 et 2 se reporter au tableau page suivante.

265. J. ZHANG et al. *Chem. Mater.*, **13**, 2323–2331, 2001.

266. G. PACE et al. *PNAS*, **104**, 9937–9942, 2007.

267. J.M. MATIVESKY et al. *J.A.C.S.*, **130**, 9192–9193, 2008.

268. V. FERRI et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3407–3409, 2008.

269. S. KARPE et al. *Chem. Commun.*, **46**, 3657–3659, 2010.

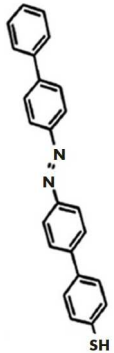
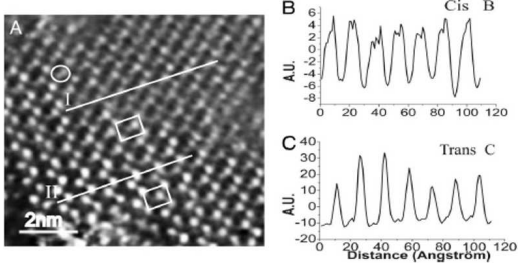
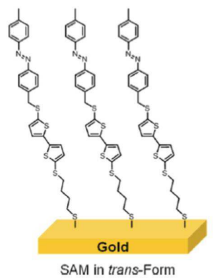
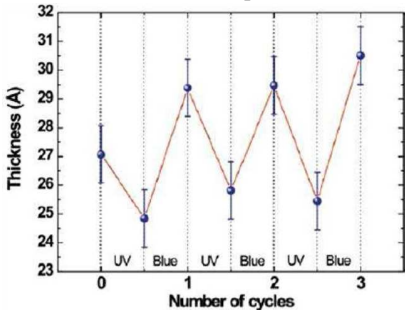
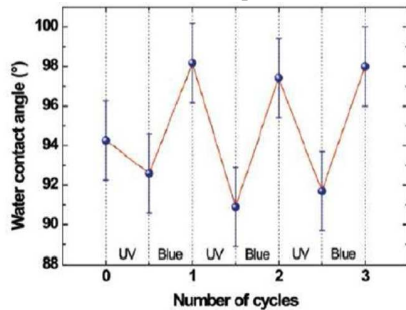
270. U. JUNG et al. *Langmuir*, **26**, 13913–13923, 2010.

271. N. HEINEMANN et al. *Chem. Phys.*, **402**, 22–28, 2012.

272. R. WANG et al. *J. of Electroanalytical Chemistry*, **438**, 213–219, 1997.

273. R. WANG et al. *Langmuir*, **13**, 4644–4651, 1997.

274. W.B. CALDWELL et al. *J.A.C.S.*, **117**, 6071–6082, 1995.

	azobenzène sur chaîne phényle : $SH - Phenyle - AzoB - Phenyle$	Conditions
 <p>Figure 6.14 — Système moléculaire considéré.</p>	<p>Des mesures de conductance et d'imagerie STM ont mis en évidence la conservation du processus optique de photo-isomérisation une fois ces molécules adsorbées en surface (voir figure 6.15). L'image STM montre que l'arrangement bien que dense, ne semble pas pour autant induire de gêne stérique sur le groupement azobenzène qui s'isomériser par domaines entiers. Deux méthodes expérimentales ont été utilisées pour mettre en évidence la forme <i>cis</i>. Dans la première (figure 6.15), la monocouche a été illuminée pendant 15 min en ultra-violet, et l'image STM est enregistrée environ une heure et demie plus tard. Les auteurs n'excluent pas le problème d'effet de pointe inhérent à la microscopie à effet tunnel, mais pensent que celui-ci est négligeable. Cette idée semble confirmée puisque la deuxième méthode qui consiste à illuminer la solution pendant la durée de l'incubation (une nuit) puis encore une heure et demie après rinçage, permet d'observer ce même arrangement par domaine (environ 30 min après la fin de l'illumination de la surface).</p>  <p>Figure 6.15 — A : Image STM représentant les domaines <i>cis</i> (haut) et <i>trans</i>. L'ovale représente une molécule en forme <i>cis</i>, l'encadré supérieur représente la cellule élémentaire de la forme <i>cis</i> et l'encadré inférieur pour la forme <i>trans</i>. B et C : profils de lignes correspondants aux traits I et II sur l'image STM.²⁶⁶</p>	<p>mesures locales et d'ensemble : STM, C-AFM sous électrode de Hg - STM : 100 nm d'or sur mica - C-AFM : 25 nm d'or sur quartz ou mica</p>
	azobenzène sur chaîne thiophène : $SH - (CH_2)_4 - S - Bithiophène - C - AzoB - H$	Conditions
 <p>Figure 6.16 — Représentation schématique de la molécule étudiée dans sa forme <i>trans</i> assemblée sur surface d'or.</p>	<p>La SAM pure formée par ce dérivé (représentation 6.16) présente ici des variations de conductance importantes sous illumination (AFM-conducteur), mais également des variations d'angles de contact et d'épaisseur d'environ 5 Å (ellipsométrie) (figures 6.18 et 6.17). Dans leur cas, les mesures de C-AFM montrent que la forme <i>cis</i> est associée à la forme présentant une conductance supérieure à la forme <i>trans</i>. Ce dernier effet est mentionné puisque selon les systèmes azoïques utilisés, la plus grande conductivité est tantôt observée pour la conformation <i>trans</i>, ou tantôt pour la conformation <i>cis</i>. Ainsi, ils n'observent aucune dégradation de la monocouche pendant 9 heures d'illumination, et la forme <i>cis</i> est stable en surface pendant 11 heures.</p>  <p>Figure 6.17 — Variations de l'épaisseur de la monocouche sous illumination.¹⁹⁴</p>  <p>Figure 6.18 — Variations du mouillage sous illumination.¹⁹⁴</p>	<p>100 nm d'or sur couche d'accroche de titane (10 nm) sur silicium - mesures d'ensemble : C-AFM, ellipsométrie, mouillage</p>

Etude de « l'azo thiolé »

Le système d'un azobenzène greffé à une chaîne alcane (ou aliphatique) est très probablement le système moléculaire le plus intensément étudié (figure 6.19). Son organisation en surface a donc été bien caractérisée même si quelques divergences peuvent rester présentes, ainsi que son comportement sous illumination. Il existe d'autres manières de greffer l'entité azoïque sur une chaîne aliphatique ce qui peut avoir des incidences sur l'arrangement en surface (voir encadré : azo sur groupement amine, page 117).

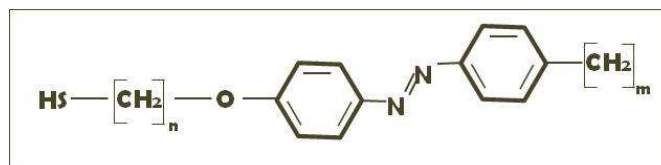


Figure 6.19 – l'« azo thiolé ».

D'un point de vue structural, le groupe de Li a étudié l'organisation de différentes monocouches par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par mesures d'angles de contact pour différentes longueurs de chaîne sous ($n = 3$ ou 5) et au-dessus de l'azobenzène ($m \in [4 - 12]$)²⁷⁵. Avec l'augmentation du nombre de carbones, sous et au-dessus de l'azobenzène, ils observent l'augmentation de l'orientation de la molécule par rapport à la normale à la surface. Ce dernier résultat peut être à comparer à ceux d'Evans²⁷⁶ et Jaschke¹⁵⁷ qui sont cependant un peu contradictoires puisqu'ils n'observent pas de modification de l'angle de contact avec la longueur de la chaîne ($n = 6$ et 11 , $m = H$).

Un autre groupe observe quant à lui l'influence de la parité de la chaîne aliphatique sur le comportement électrochimique de différents dérivés azobenzènes ($n \in [3, 6]$, $m = H$)²⁷⁷. Ainsi, des cycles oxydo-réduction des formes *trans* et *cis* sont mesurés pour n impair. Pour les auteurs, les monocouches paires et impaires ne présentent pas tout à fait la même structure. Cette observation est à rapprocher des études sur les composés aromatiques où selon la parité de la chaîne aliphatique présente entre la tête d'accroche thiol et le biphenyle, l'organisation n'était pas identique (partie « SAMs - composés aromatiques » 2.1.5, page 52). D'après les auteurs, des azobenzènes en conformation *cis* doivent être initialement présents dans les cas où n est impair ($n = \{3, 5\}$).

Des cycles de voltamétrie, réalisés par le groupe de Li, indiquent une réactivité dans le cas où l'azobenzène est surmonté par quatre groupes méthylènes ($m = 4$, pour $n = 3$ ou 5)²⁷⁵. De nouveau, ce résultat est un peu différent de celui obtenu par Jung quelques années plus tard sur des dérivés similaires ($n = \{3, 6\}$; surmontés soit d'un H, soit par 4 groupes méthylènes). En effet, Jung observe une dégradation en électrochimie à l'application de certains potentiels et aucune réactivité sous illumination par une méthode SPR en milieu liquide²⁷⁰. Par contre, un peu plus tard, il démontre un changement de conformation par photo-émission sur le composé azoc3 ($n = 3$)²⁷¹ (figure 6.20). Cette méthode permet d'obtenir des informations sur le travail de sortie du métal qui est modifié par la présence de la monocouche. Ainsi, cette technique peut mettre en évidence une photo-isomérisation sous illumination si une variation d'émission d'électrons a lieu. Il a été estimé qu'environ 1% de la monocouche change de conformation avec la lumière incidente (environ 10 meV de variation du travail de sortie). Etant donnée l'absence de réactivité précédemment observée en SPR et électrochimie, seules les molécules au niveau des défauts de surface (moins bien assemblées) peuvent donc, d'après les auteurs, changer de conformation.

275. H.L. ZHANG et al. *Materials Science and Engineering C*, **8-9**, 179-185, 1999.

276. S.D. EVANS et al. *Langmuir*, **14**, 6436-6440, 2008.

157. M. JASCHKE et al. *J. Phys. Chem*, **100**, 2290-2301, 1996.

277. W-W. ZHANG et al. *J. of Colloid and Interface Sci.*, **261**, 82-87, 2003.

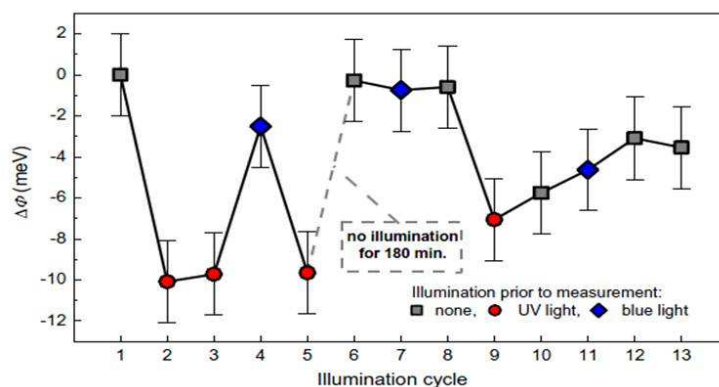


Figure 6.20 — Variations du travail de sortie d'une SAM pure sous illumination. Les faibles variations indiquent qu'environ 1% de la surface change de conformation. Cet effet est probablement lié à la présence de défauts de surface induisant des défauts d'organisation de la monocouche. Seules les molécules présentes au niveau de ces défauts peuvent s'isomériser.²⁷¹

Pour de plus longues chaînes, $n = \{10\}$ ²⁷² et $n = \{11\}$ ^{273,274}, une conversion très faible (quelques pour cent) a été observée par deux groupes différents en électrochimie. Mais après 15 minutes d'éclairement, aucune évolution supplémentaire n'est observée²⁷². Ces résultats sont comparés à des couches Langmuir-Blodgett présentant 9% de conversion après deux secondes d'éclairement Ultra-Violet. L'éclairement dans l'UV doit induire une dégradation de la monocouche mais des agrégats sont également présents en surface. En effet, des mesures de réflexion par spectrométrie UV-Visible indiquent un décalage vers le bleu de 47 nm du pic de la transition ($\pi - \pi^*$) initialement à 350 nm, en solution. Il est à noter qu'aucune photo-réactivité n'a été observée pour un azoc4 ($n = \{4\}$). Ces décalages vers le bleu sont liés à la formation d'agrégats H à cause d'interactions entre molécules sur le modèle du transfert d'excitons de Kasha²⁷⁸. Ce mécanisme induit le recouvrement des niveaux d'énergie des molécules et l'existence d'un état excité plus haut en énergie que celui de la molécule isolée en solution.

azo sur groupement amine

Cet autre système est assez proche du précédent mais il présente un encombrement différent dû aux groupements NH et $C = O$ latéraux qui peuvent impliquer la présence de liaisons hydrogène. Ce système a également été bien caractérisé même si quelques contradictions subsistent également.

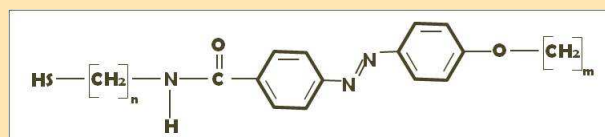


Figure 6.21 — l'« azo amine ».

Par des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et de mouillage, le groupe de Li a de nouveau étudié l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique en dessous²⁷⁹ ($n \in [2, 10]$) et au-dessus²⁸⁰ ($m \in [1, 4]$) du groupement azobenzène sur l'arrangement structural de cette molécule. L'absence des modes de vibration $\nu(N - H)$ et $\nu(C = O)$, est attribuée à une orientation parallèle des molécules à la surface. Ils pensent ainsi à la formation de liaisons hydrogène entre les groupes NH (sous l'azobenzène). Pour avoir une indication sur l'orientation de la molécule, ils utilisent certaines vibrations liées au benzène $\nu(\Phi - O)$ et $\nu(\Phi - N)$ dont les moments dipolaires de transition sont parallèles

278. M. KASHA et al. In : *The Exciton Model in Molecular Spectroscopy*. 17. Academic Press, 1964.

279. J. ZHANG et al. *Thin Solid Films*, **327**, 195-198, 1998.

280. J. ZHANG et al. *Chem. Phys. Letters*, **271**, 90-94, 1997.

à l'axe moléculaire du groupe azobenzène. Ainsi, les auteurs observent l'augmentation de l'angle d'inclinaison par rapport à la normale à la surface avec l'augmentation du nombre de carbones sous ou au-dessus de l'azobenzène. Par exemple, pour $n = \{2\}$, $m = \{1\}$, un angle moyen (par rapport à la normale à la surface) de 12° est déterminé.

Pourtant, dans un autre groupe et dans des conditions légèrement différentes de préparation (surface, incubation et azobenzène uniquement surmonté d'un H), une SAM pure de $n = 2$, $m = 0$ ou « Azo – NH – C₂ » montre un angle d'inclinaison de 40° en réflectivité de rayons X²⁸¹. L'écart avec les résultats précédents est connu des auteurs mais n'est pas expliqué. Quant à une activité sous éclaircissement, celle-ci ne semble pas concluante même pour des SAMs mixtes (électrochimie et SPR en milieu liquide)²⁷⁰. L'explication est attribuée aux interactions moléculaires assez fortes. D'ailleurs des mesures STM sur une SAM pure confirment cette hypothèse. Une structure en bandes avec variation du contraste est notamment dévoilée (voir figure 6.22). L'adsorption sur différents sites atomiques de l'or est invoquée ainsi que la formation de liaisons hydrogènes. Ces rangées sont tournées de 120° et laissent penser à un réseau commensurable, c'est à dire dicté par la surface de l'or. La distance entre ces rangées est d'environ $5,1 \text{ \AA}$. Les molécules forment donc un réseau assez dense.

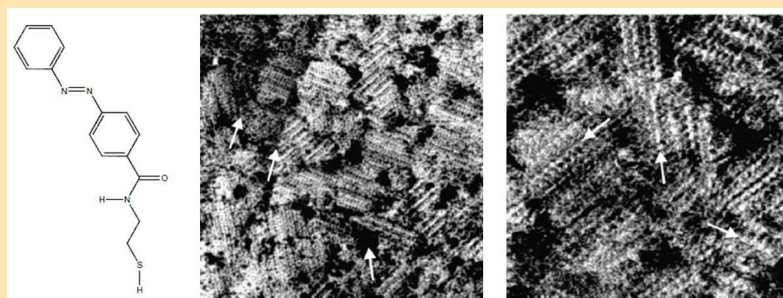


Figure 6.22 — Molécule azobenzène sur chaîne amine et sa structure observée par microscopie à effet tunnel. Sur l'image STM de gauche, les flèches du haut indiquent deux marches monoatomiques d'or et celle du bas la présence de pits assez larges. On remarque sur cette image une structure en bandes (environ $40 \times 40 \text{ nm}^2$). L'image STM de droite à plus petite échelle représente le détail de ces bandes attribuées à la formation de liaison H entre les molécules ainsi que l'adsorption sur différents sites d'or. Les flèches indiquent l'orientation de ces bandes qui suit l'orientation de l'or sous-jacent (environ $16 \times 16 \text{ nm}^2$).

✿ Un dérivé assez similaire a été précédemment étudié au laboratoire au cours du post-doctorat d'A. Apetrei. Néanmoins, ce composé n'a pas montré de structure auto-organisée en STM. Ainsi, une modification légère de la structure d'un système moléculaire peut impliquer une conséquence importante sur l'organisation en surface.

Conclusion

La faible réactivité en SAM pure des azos sur chaîne aliphatique (ou « azos thiolés » dans ce manuscrit), peut être expliquée par la grande densité moléculaire en surface qui souligne un problème de gêne stérique. En effet, des mesures de réflectivité X sous synchrotron indiquent pour une molécule AzoC11 ($n = 11$), un angle d'inclinaison de $20 - 30^\circ$. Celle-ci formerait majoritairement une structure dense hexagonale où les molécules ne sont espacées que de $4,5 \text{ \AA}$ ²⁷⁴. Cette distance est un peu inférieure au paramètre de maille d'alcane thiolés (5 \AA), et peut sembler étonnante en regard de l'encombrement d'un groupe phényle par rapport à une chaîne aliphatique. Les auteurs introduisent ainsi le « bundle model » dans lequel les molécules d'azobenzène

281. U. JUNG et al. *J. of Electroanalytical Chemistry*, **619**, 152-158, 2008.

thiolées forment de petits domaines à cause de leur inclinaison nécessaire à la maximisation des interactions $\pi - \pi$. Les domaines formés sont ainsi d'environ 45 Å et peuvent être légèrement augmentés à 55 Å par chauffage (réflectivité X et microscopie à force atomique). D'autres réseaux ont pu être montrés sur des chaînes sous-jacentes de 3C et 6C ($n = \{3, 6\}$) en microscopie à effet tunnel^{270,282}. Si les structures se différencient d'un réseau hexagonal, celles-ci restent néanmoins à très forte densité moléculaire (environ 25 à 30 Å² par molécule azoïque). Or, il est généralement admis que pour observer une isomérisation, l'azobenzène doit disposer d'un volume libre d'au moins 40 à 45 Å²²⁸³.

C'est pourquoi, à part quelques cas particuliers, les monocouches pures de cette espèce ne montrent pas de réactivité sous illumination ou alors très faible : la grande densité en surface et les interactions molécule-molécule étant proposées. Des études comparatives et complètes menées par Gahl sur différents types d'organisation de ces composés (films de polymères, monocristaux, ou monocristallin ou à la limite du seuil de percolation) montrent que ces entités sont très sensibles aux interactions intermoléculaires qui peuvent mener à l'inhibition de l'activité photo-induite^{284,285}.

Le comportement de l'azobenzène greffé sur phenyles est donc assez étonnant puisque les molécules sont aussi densément arrangées et les auteurs évoquent la présence d'un phénomène collectif.

Dans le cas du composé sur chaîne thiophène, l'organisation en surface n'est pas mentionnée. Néanmoins, c'est un système sur lequel j'ai été également amenée à travailler, j'y reviendrai donc ultérieurement.

6.3. Contrôle de l'espacement inter-moléculaire

Ainsi, sauf cas d'exception, les fortes densités surfaciques de ces entités entraînent une réduction drastique du taux d'isomérisation. Une solution consiste à contrôler l'espacement entre molécules de façon à limiter les problèmes stériques et d'interactions intermoléculaires. Plusieurs techniques ont été développées pour diluer ou autrement dit espacer plus ou moins les entités azoïques en surface. L'introduction d'un groupement encombrant ou la modification de l'ancrage en surface, la réalisation de SAMs mixtes ou le recours aux disulfures asymétriques sont des solutions qui semblent être assez immédiates pour répondre à ce problème. Un autre moyen est de modifier la structure de la surface d'adsorption, celle-ci semblant jouer un rôle notamment sur l'arrangement des molécules thiolées. On peut alors trouver des systèmes auto-assemblés sur des surfaces courbes localement (nano-particules) afin d'induire plus d'espace entre molécules, ou sur des substrats nano-structurés. Chacune de ces techniques est donc décrite dans cette partie.

6.3.1 Modification de l'ancrage de l'entité azoïque

Une manière d'augmenter l'espacement intermoléculaire est par exemple d'utiliser une base d'accroche plus encombrante qu'une simple liaison S-Au. Dans ce cadre, nous pouvons considérer le cas d'une chimisorption via deux atomes de soufre par un groupement dithiolane.

Des mesures d'ellipsométrie sous illumination montrent une variation de hauteur uniquement dans le cas d'incubation sous forme *cis*²⁸⁶. Ce type d'incubation correspond à l'immersion d'un échantillon dans une solution préalablement éclairée pour que l'ensemble des entités se trouvent dans leur forme *cis*. Les auteurs pensent donc que l'isomérisation peut se faire dans ce cas

282. S.C.B. MANNSFELD et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2255–2260, 2002.

283. R. KLAJN. *Pure Appl. Chem.*, **82**, 2247–2279, 2010.

284. C. GAHL et al. *J.A.C.S.*, **132**, 11831–11838, 2010.

285. W. FREYER et al. *J. Photochem. and Photobiol. A : Chemistry*, **204**, 102–109, 2009.

286. T. WEIDNER et al. *Langmuir*, **24**, 11691–11700, 2008.

car la monocouche serait plus désordonnée (voir figure 6.23).

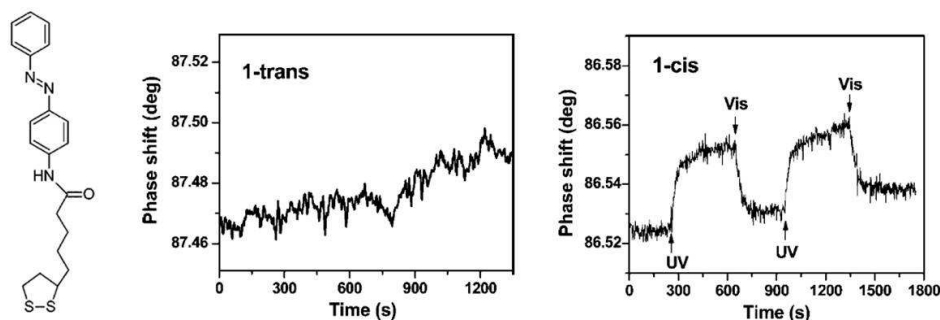


Figure 6.23 – Le composé étudié et son comportement sous illumination sondé par ellipsométrie. Ainsi que le montrent ces graphes, seule la monocouche incubée en forme *cis* réagit sous illumination (à droite). Malgré plusieurs illuminations UV et visible appliquées, la forme *trans* ne présente aucune photo-isomérisation (gauche)²⁸⁶.

De façon complémentaire, des mesures suivies par réflexion en spectroscopie UV-Visible ont été menées par un autre groupe²⁸⁷. Bien qu'une modification du spectre d'absorption soit observée sous éclairage, les auteurs mettent également en évidence une dégradation rapide de la SAM. Il faut noter qu'ils ont parallèlement réalisé les mêmes mesures sur des SAMs de la même molécule à tête soufrée habituelle (SH) sans observer une quelconque isomérisation. Différentes méthodes d'ensemble leur ont permis de suivre la cinétique d'adsorption de leurs deux composés (têtes SH et dithiolane). Ainsi, une agrégation est inévitable pour les composés à tête thiolée alors que des conditions particulières de préparation de la SAM sur groupement dithiolane (temps d'immersion du substrat de l'ordre de la journée) peuvent l'éviter. La différence de comportement sous illumination de ces deux entités pointe de nouveau l'importance des interactions intermoléculaires.

Ces résultats montrent que l'utilisation d'une tête d'accroche avec un groupement dithiolane semble donc d'efficacité limitée, au moins en SAMs purs.

6.3.2 Dérivés disulfures

Pour diminuer les interactions entre molécules au sein de la monocouche, la groupe d'Akiyama a choisi d'utiliser des disulfures asymétriques : une branche présentant l'azobenzène, l'autre présentant un « espaceur » aliphatique simple. Un azobenzène espacé par 12 groupes méthylènes (12 C) de la surface d'or est alors utilisé (figure 6.24). D'une manière systématique la différence de comportement entre un thiol-azo seul et le disulfure asymétrique correspondant est étudiée ainsi que l'influence de la chaîne terminale au-dessus de l'azobenzène : $n = H, C - N$ ou $C_6 - H_{13}$.

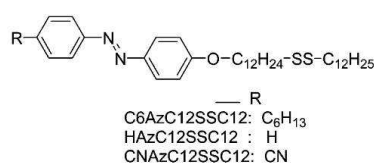


Figure 6.24 – Structure des composés azoïques testés par Akiyama.

Ainsi, plusieurs points sont remarqués :

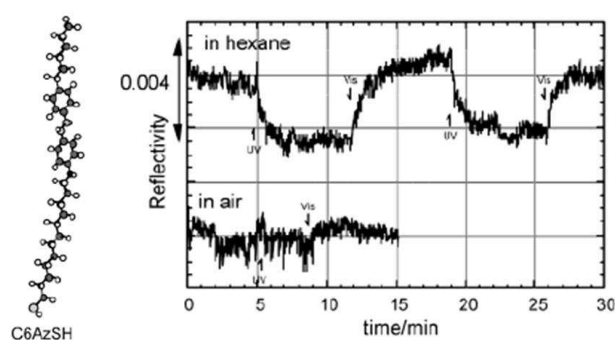
1. la réponse sous illumination semble plus efficace pour les entités disulfures ($n = H$) que pour le thiol (figure 6.25). La vitesse de la réaction n'est pas du premier ordre et ceci est expliqué

287. C.L. YEUNG et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 11014–11024, 2013.

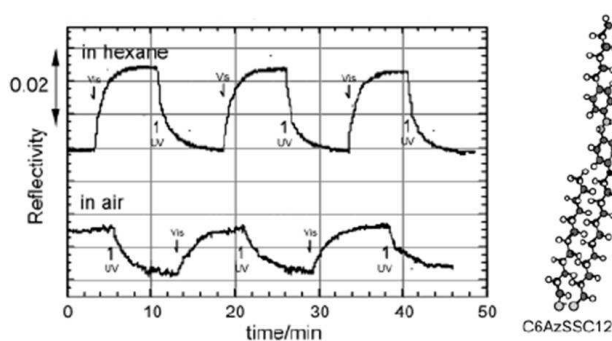
par la gêne toujours existante induite par les molécules voisines. En effet, des mesures AFM montrent que les SAMs de disulfures asymétriques sont moins bien organisées que celles formées par les thiols-azo seuls, notamment à cause d'une probable ségrégation de phase. L'influence des interactions $\pi - \pi$ est de nouveau pointée du doigt.

- la réponse est améliorée lorsque la SAM est dans un solvant de type alcane (hexane) pour des mesures de déplacement de la résonance de plasmon de surface (SPR)^{288,289} (figure 6.25). Ce comportement est attribué à l'interdigitation du solvant parmi les groupements azobenzènes, permettant ainsi de diminuer les interactions entre molécules et augmentant par conséquent, l'efficacité de photo-isomérisation.
- un problème de dégradation est également mis en évidence au cours des cycles d'illumination par des mesures de variations du travail de sortie par photo-émission²⁹⁰.

Le groupe d'Akiyama a néanmoins démontré une photo-réactivité pour toutes les terminaisons par différentes méthodes (angle de contact dynamique²⁹¹, variations du travail de sortie par photo-émission²⁹⁰, et par sonde Kelvin (Kelvin Probe)²⁹²). Il semble donc que la chaîne terminale influence peu le comportement de photo-isomérisation (pas de gêne stérique supplémentaire) dans le cas de disulfures.



(a) Réponse SPR comparée à l'air et dans l'hexane du thiol azobenzène sous illumination : la réponse est améliorée dans l'hexane dont les molécules s'interdigiteraient parmi les azobenzènes (diminution des interactions inter-moléculaires).



(b) Réponse SPR comparée à l'air et dans l'hexane du disulfure azobenzène sous illumination : la réponse est de nouveau meilleure dans l'hexane qu'à l'air.

Figure 6.25 – Les disulfures présentent une isomérisation plus importante sous illumination (considérer les échelles) des figures (a) et (b)²⁸⁸.

288. K. TAMADA et al. *Langmuir*, **18**, 5239–5246, 2002.

289. K. TAMADA et al. *Langmuir*, **19**, 2306–2312, 2003.

290. L.F.N. Ah QUNE et al. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 083109(3), 2008.

291. H. AKIYAMA et al. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 130–135, 2003.

292. T. NAGAHIRO et al. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **172**, 128–133, 2009.

Influence d'un groupement encombrant latéral

Dans l'esprit de forcer les disulfures à avoir moins d'interactions entre eux, le groupe de Han étudie actuellement des disulfures asymétriques notés EtSS et MeSS^{293–296}. Il s'agit de disulfures portant sur une branche un azobenzène espacé par 12C de la surface et présentant des groupements ethyle (EtSH) ou méthyle (MeSH) sur un cycle aromatique de l'azobenzène. L'autre branche présente un dodécane thiol classique ($C_{12} - SH$). Ainsi que le groupe précédent, ils observent en AFM une ségrégation de phase des disulfures asymétriques. Sous illumination, les domaines ségrégés modifient leur apparence et une variation de hauteur de 5 Å est observée (figure de droite 6.26) même si elle est bien inférieure à ce qui était attendue (au moins 10 Å). Aucune modification sous éclairage n'étant observée sur la structure du MeSS, ce comportement laisse supposer que le groupement éthyle supplémentaire permet de limiter les interactions entre molécules voisines, et donc autorise la photo-isomérisation du EtSS. Des mesures d'angle de contact avaient également été réalisées sur le thiol seul (EtSH) montrant des variations sous illumination. L'effet d'un substituant encombrant semble être une méthode plus efficace que l'utilisation d'un dérivé disulfure.

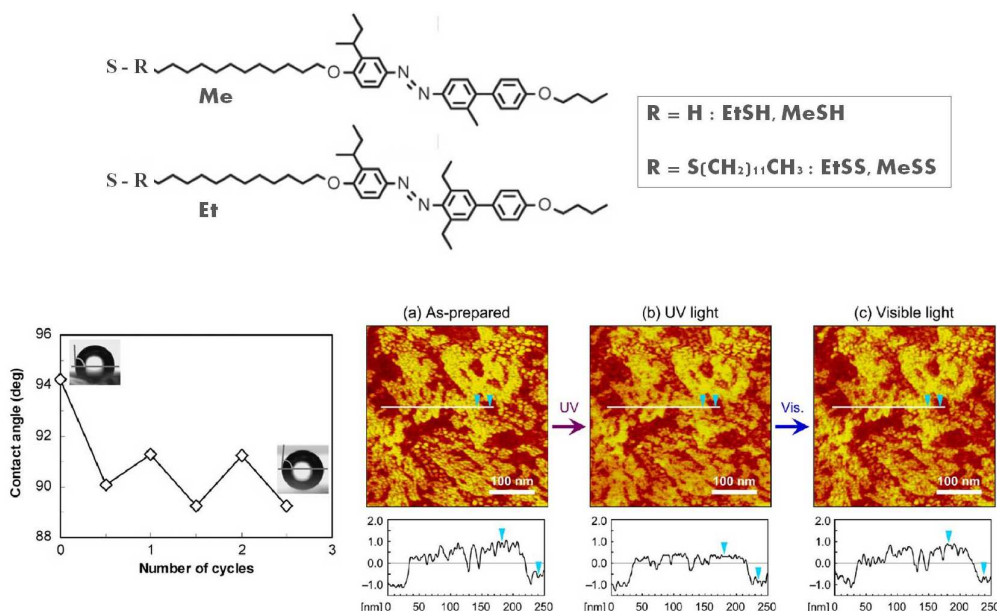


Figure 6.26 – Représentation des thiols (EtSH et MeSH) et des disulfures respectifs (EtSS et MeSS). Le thiol EtSH présente une variation d'hydrophilie sous illumination (gauche, bas) et le disulfure respectif (EtSS) présente des variations d'imagerie AFM sous illumination^{293,196}.

✳ Le groupe d'Akiyama a aussi rajouté un groupement méthyle encombrant supplémentaire sur le premier cycle de l'azobenzène (thiol et disulfure précédemment présentés)²⁸⁹. Dans le cas du thiol seul, la dégradation du signal de photo-isomérisation semble plus lente que pour le même thiol azo non encombré (la réponse photo-induite est mesurée par SPR dans l'hexane). Par contre, la réponse n'est pas augmentée pour le disulfure dans les conditions ambiantes. Mais lorsque la monocouche est légèrement chauffée, les disulfures non encombrés ne présentent plus de photo-réactivité (ségrégation de phase des deux entités ? ou dégradation ?) contrairement aux disulfures encombrés. De plus, si la cinétique de la réaction *trans*→*cis* est plus proche d'une réaction du premier ordre pour les disulfures asymétriques encombrés, le retour thermique de l'état *cis* s'effectue plus rapidement. L'ajout d'un substituant encombrant

293. M. HAN et al. *Chem. Commun.*, **46**, 3598–3600, 2010.

294. M. HAN et al. *J. Mater. Chem.*, **21**, 4696–4502, 2011.

295. M. HAN et al. *Soft Matter*, **7**, 10594–10596, 2011.

296. D. ISHIKAWA et al. *Langmuir*, **29**, 4622–4631, 2013.

semble donc modifier les interactions intermoléculaires, et probablement également l'organisation des entités moléculaires en surface. Mais son efficacité semble plus marquée pour les entités thiols que disulfures.

6.3.3 Les SAMs mixtes

Les études précédentes en AFM montrent que la ségrégation de phase des disulfures asymétriques semble inévitable. Cela signifie donc qu'en surface, les thiols et les dérivés azobenzènes ne sont pas dilués de manière homogène mais que chaque espèce forme séparément des domaines. On comprend alors que les interactions entre molécules ne peuvent être complètement évitées. Une autre solution consiste à réaliser des SAMs mixtes même si le problème de répartition en surface n'est pas si évident à contrôler.

1. azobenzène sur chaîne avec amine

L'« $Azo - C_2 - NH$ » ($n = \{2\}$, $m = \{0\}$) dont nous avons déjà vu l'organisation en SAM pure (encadré « azo amine »), a été inséré dans une SAM de dodécane-thiol ($SH - C_{12}$) dans le groupe de Shigekawa²⁹⁷. Sous illumination ou par modification de la polarité de la tension tunnel appliquée, une modification de conductance pour des molécules isolées a été observée. Ces études STM ont été réalisées sous atmosphère d'azote, sur des substrats d'or évaporés sur mica d'épaisseur faible et peu courante dans ce type de caractérisation (entre 50 et 75 nm d'or).

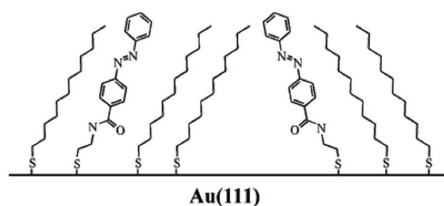


Figure 6.27 — Représentation schématique de l'insertion de l'« $Azo - C_2 - NH$ » dans une SAM de dodécane-thiols²⁹⁷.

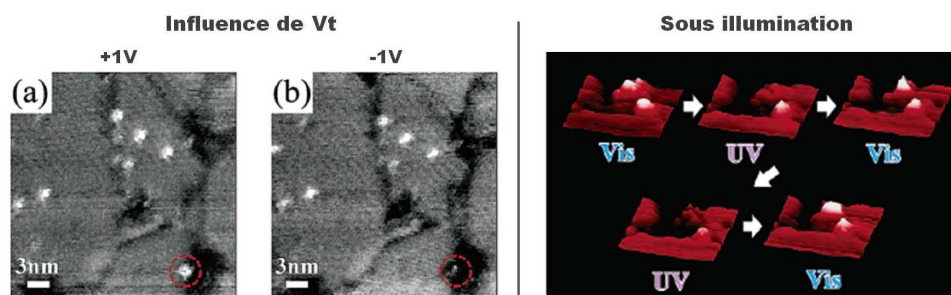


Figure 6.28 — A gauche, images STM de molécules d'azobenzène isolées dans une SAM de $SH - C_{12}$ dont certaines subissent une modification de conductivité par changement de la polarité de la tension (a) +1 V à 10 pA, (b) -1 V à 10 pA. A droite, image STM reconstruite en trois dimensions montrant l'évolution sous illumination d'une molécule isolée. (conditions : +1 V, 10 pA, $15 \times 15 \text{ nm}^2$).²⁹⁷.

* Ce même composé inséré en SAM mixte avec différentes longueurs d'alcane thiols en tant que molécules « espaceurs » a été aussi étudié par Jung, notamment en électrochimie et SPR en milieu liquide²⁷⁰. Quelle que soit la situation, aucune réponse n'avait été observée sous illumination. On peut donc se poser la question de l'influence éventuelle du mode de préparation de la SAM mixte.

297. S. YASUDA et al. *J.A.C.S.*, **125**, 16430–16433, 2003.

2. azobenzène sur chaîne avec oxygène

Par des mesures d'ensemble, Jung a pu montrer en SPR milieu liquide et en électrochimie, qu'un azoc3 en SAM mixte avec un butanethiol présente une isomérisation²⁷⁰. Par la même technique SPR mais à l'air, Evans montre une réponse sous illumination de SAMs mixtes mais aucune dans le cas de SAMs pures pour des azobenzènes espacés par 11C de la surface d'or²⁷⁶. De plus, une photodégradation de ses composés sous illumination est constatée.

Le seul cas de photo-isomérisation à l'échelle moléculaire pour ces composés est issu des études réalisées dans l'équipe de Weiss^{298,299}. Cette molécule diffère de l'« habituel azo thiolé » par le placement de l'atome d'oxygène sur la chaîne aliphatique sous-jacente. Ainsi, sous certaines conditions, ces entités peuvent être isolées parmi une SAM hôte de décane thiols ($C_{10} - SH$) et leur présence se signale sur l'image STM par une protubérance. Ces protubérances ne présentent pas d'évolution pour une heure d'imagerie (pas de réactions induites par la pointe) mais évoluent sous illumination. Ainsi, un éclaircissement ultra-violet réduit leur hauteur apparente de 1,4 Å. Le processus inverse se produit pour certaines des molécules après une nouvelle illumination dans le bleu.

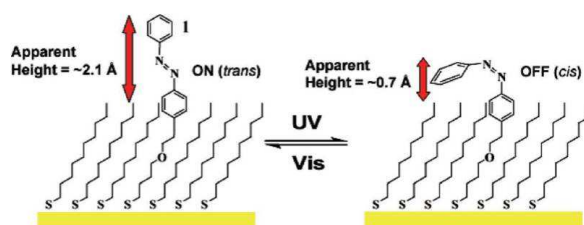


Figure 6.29 – Représentation schématique de l'insertion de l'Azo – C_6 dans une SAM de dodécane thiols et son évolution sous illumination³¹⁰.

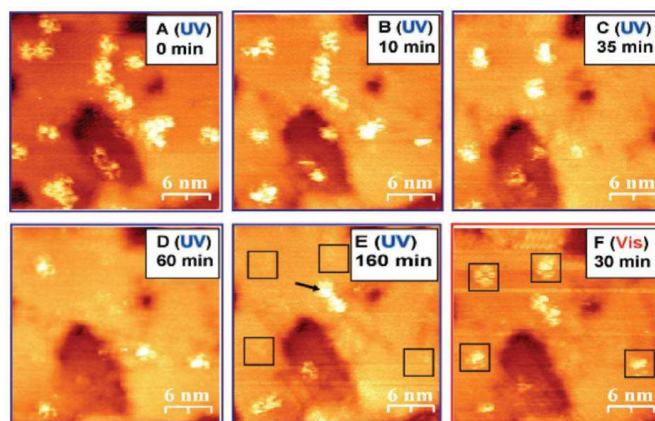


Figure 6.30 – Suite d'images STM représentant l'évolution sous illumination de molécules d'azobenzène isolées. La lumière ultra-violette implique une diminution de certaines protubérances au cours du temps qui reviennent à leur état initial sous éclaircissement visible²⁹⁸.

* Pour confirmer la conservation de la photo-réactivité de ces entités en SAMs mixtes, les mêmes auteurs ont aussi réalisé des mesures d'ensemble de SERS sur des substrats nanostructurés par des nanotrous. En parallèle, les auteurs ont étudié par la même méthode un dérivé sur chaîne phényle toujours insérée en SAM mixte. Dans ce cas, alors que les entités azobenzènes sont à peu près à la même distance du substrat d'or que pour le dérivé aliphatique, la photo-réactivité de ces molécules plus conductrices est plus lente. Cet effet peut

298. A.S. KUMAR et al. *Nano Lett.*, **8**, 1644–1648, 2008.

299. Y.B. ZHENG et al. *Adv. Mater.*, **25**, 302–312, 2002.

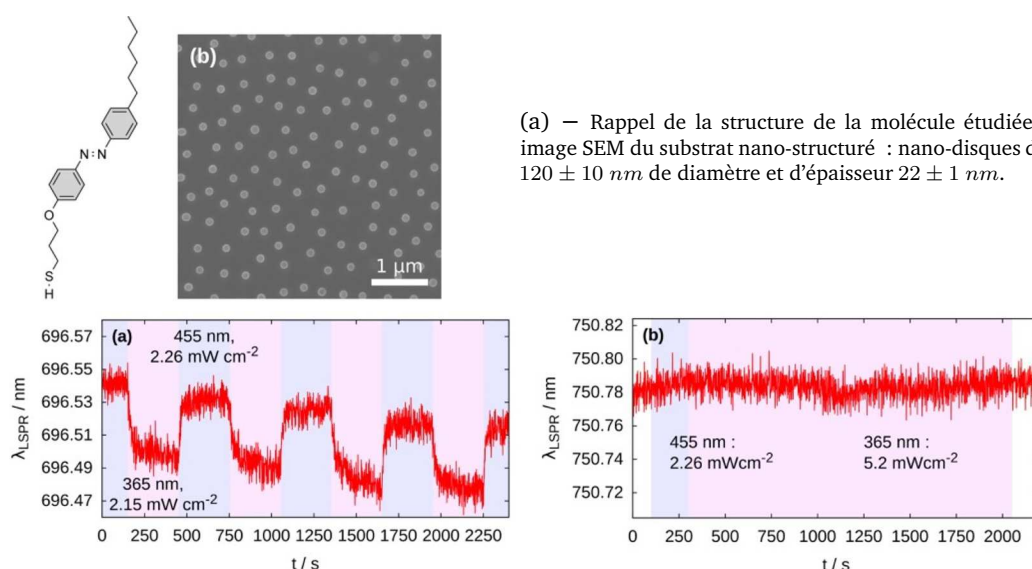
être à rapprocher des études de P. Samori qui montraient une photo-isomérisation par domaines entiers sous illumination en SAMs pures²⁶⁶⁻²⁶⁸.

6.3.4 Structuration de la surface

En réalité, il est assez difficile de réussir à isoler une molécule unique d'azobenzène parmi des alcanes thiols. Une autre méthode consiste à augmenter le nombre de défauts de surface pour contrôler la dispersion de molécules isolées. Il est également possible d'utiliser des substrats nano-structurés ou des nano-particules de petit diamètre, de façon à diminuer la densité moléculaire (effet lié à la courbure de ces objets) et pour diminuer les interactions entre molécules.

1. Substrats nano-structurés

Avec l'utilisation de substrats structurés par des nano-disques d'or (figure 6.31.(a)), Jung compare l'efficacité de l'azoC3 déjà rencontré ($\text{SH} - \text{C}_3 - \text{Azo} - \text{C}_6$) avec celle d'un autre composé sans chaîne au-dessus de l'azobenzène ($n=\text{H}$), tous deux en SAMs pures³⁰⁰. Les mesures réalisées sont cette fois-ci des mesures de variation de résonance plasmon localisée (LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance) réalisées sous atmosphère inerte. Dans ce cas, le substrat est lui-même structuré et les variations de résonance de plasmon sont a priori exaltées par la présence de cet arrangement de surface. Ils observent ainsi une variation de 0,04 nm de la résonance plasmon (figure 6.31.(b)). Bien que faible, cette valeur est au moins deux fois supérieure au bruit mesuré sur une SAM de butanethiol inactive. Le changement de conformation est un peu plus rapide dans le cas de l'azobenzène sans chaîne terminale ce qui est expliqué par une diminution de la gêne stérique. De nouveau, ils sont un peu étonnés d'observer une réactivité sur ces monocouches pures, et expliquent ces résultats par l'importance des défauts de surface dans ce genre de substrat structuré. Ils obtiennent ici des retours thermiques plus rapides que dans leurs précédentes mesures, et attribuent ceci à l'échauffement de la structure induite par le faisceau incident.



(b) Spectres de déplacement de la résonance plasmon localisée sous illumination pour une SAM pure d'azoc3 (a) et d'une SAM de référence de butanethiol (b).

Figure 6.31 — Résultats obtenus par Jung en LSPR sur une SAM pure d'azoc3³⁰⁰.

Néanmoins, l'exemple le plus important a été obtenu récemment par l'équipe de Sardar avec un $\text{SH} - \text{C}_9 - \text{O} - \text{Azo} - \text{H}$ dilué avec des nonanethiols ($\text{SH} - \text{C}_9$) sur des nano-prismes d'or³⁰¹. Ainsi, des mesures de LSPR ont montré une variation réversible de 20 nm de la longueur d'onde de résonance plasmonique sous illumination. L'explication d'une telle variation provient de la structure des nano-prismes qui, présentant des défauts marqués (arêtes, sommets, rugosités) à l'échelle sub-longueur d'onde, agissent comme des nano-antennes optiques et permettent d'exalter le signal émis. En effet, grâce à cette structure, la résonance plasmon de surface devient très sensible à toute modification de l'indice optique environnant. Ainsi, la présence d'une monocouche de molécules organiques modifie l'indice optique par rapport au cas où la surface des nano-prismes est directement au contact de l'air.

Sous illumination, ils obtiennent des décalages de 10 à 20 nm selon le pourcentage d'azobenzène en surface (SAMs mixtes réalisées par mélanges en solution). La plus faible réponse étant obtenue sur les SAMs pures ou très diluées. Le maximum de réponse (environ 20 nm de décalage de la résonance) a été mesuré sur une SAM mixte telle que le rapport des concentration est de 0,3 : 0,7 en solution (Azo : nonanethiols).

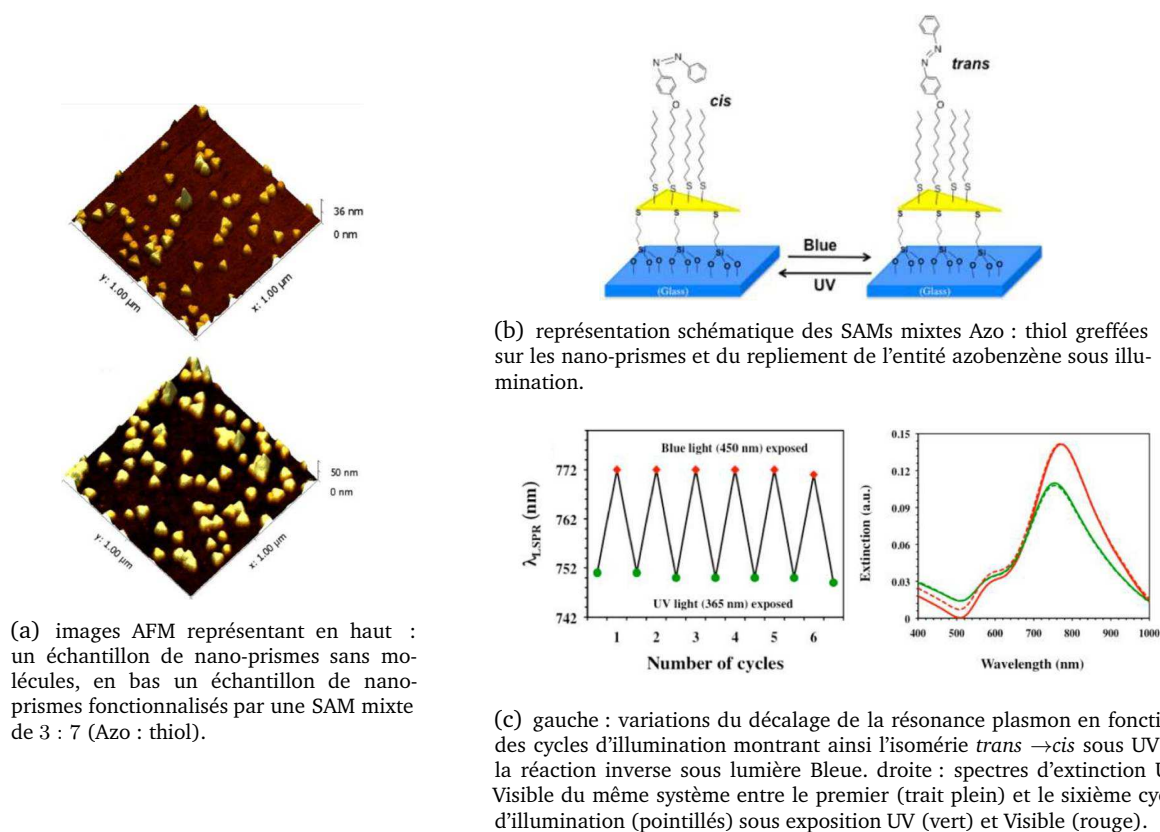


Figure 6.32 — Expériences de LSPR (Localized Surface Plasmon Renonance) réalisées sur des SAMs mixtes 3 : 7 (Azo : thiol) de dérivés azobenzènes avec des nonethiols³⁰¹.

Ce type de substrat utilisant des nano-prismes permet d'obtenir une très grande sensibilité pour de faibles variations d'indice optique. Ainsi, par exemple, l'équipe de Sardar observe des décalages de la résonance plasmon de :

- 18 nm pour la matrice hôte de nonanethiols ($\text{C}_9 - \text{SH}$) de hauteur 1,5 nm (si les chaînes s'adsorbent perpendiculairement à la surface).

301. G.K. JOSHI et al. *Nano Lett.*, **14**, 532–540, 2014.

- 30 nm lors de la présence en surface d'une monocouche d'hexadecanethiol ($C_{16} - SH$) qui présente à peu près la même hauteur (2,4 nm) que les azobenzènes qu'ils ont étudiés.
- 52 nm pour une SAM pure de leur dérivés azobenzènes.

On remarque ainsi que :

- entre deux SAMs d'alcanethiols : $\Delta h = 0,9 \text{ nm} \Rightarrow \Delta \lambda^{LSPR} = 12 \text{ nm}$
- entre alcanethiols et azobenzènes : $\Delta h = 0,9 \text{ nm} \Rightarrow \Delta \lambda^{LSPR} = 34 \text{ nm}$

La différence entre ces deux dernières valeurs pour a priori une même variation d'épaisseur indique que la variation d'indice optique est plus importante avec des molécules conjuguées. Ceci est probablement dû à la délocalisation différente des électrons entre une chaîne aliphatique « simple » des alcanes thiols et une autre possédant des groupements aromatiques comme dans le cas de l'azobenzène.

2. Utilisation de nano-particules

Une autre manière de répondre au problème des interactions $\pi - \pi$ en surface plane est de recourir à des surfaces courbées par l'utilisation de nano-particules d'or de petit diamètre. On peut ainsi penser que localement l'arrangement entre molécules est moins dense qu'en surface plane et que ceci permet la photo-isomérisation des azobenzènes. Dans ce cas, la mise en évidence de la photo-isomérisation se fait généralement en solution par spectroscopie UV-Visible. Le problème des caractérisations en milieu liquide implique qu'il est assez difficile de savoir si la signature du changement de conformation photo-induit (variations de la densité optique) est liée aux molécules réparties en solution ou aux molécules greffées en surface.

Différents groupes ont ainsi montré que cette solution était efficace pour observer une isomérisation^{265,276,302,303}. Nous pouvons ici citer le cas d'Evans qui utilise des nano-particules colloïdales d'or de 5 nm de diamètre fonctionnalisées par un mélange de molécules azoïques MIII et d'espaceur (MP) (voir figure 6.33). Une variation est observée sous illumination même si l'auteur précise que très peu de cycles d'illumination peuvent être réalisés car les nano-particules ont une tendance à s'agréger²⁷⁶. D'ailleurs ce problème est mentionné par plusieurs groupes^{302,303}. Pour certains, la forme *cis* étant moins soluble que la forme *trans*, le changement de conformation *trans*→*cis* implique nécessairement cette sédimentation³⁰². Ces sédimentations souvent observées peuvent avoir différentes origines :

- une désorption progressive des molécules de la surface qui repartent en solution : les nano-particules ne sont alors plus stabilisées et s'agrégent. Dans ce cas, il est possible d'observer la signature d'un changement de conformation lié aux molécules réparties en solution. Mais a priori, un décalage de la bande plasmon devrait être observé.
- de fortes interactions $\pi - \pi$ des molécules greffées en surface pourraient impliquer un rapprochement des nano-particules et conduire à la formation d'agrégats. Néanmoins, cette seconde hypothèse doit impliquer un décalage de la bande d'absorption $\pi - \pi^*$ et conduire à une inhibition de la photo-isomérisation.

302. A. MANNA et al. *Chem. Mater.*, **15**, 20–28, 2003.

303. J-H. YOON et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12900–12905, 2011.

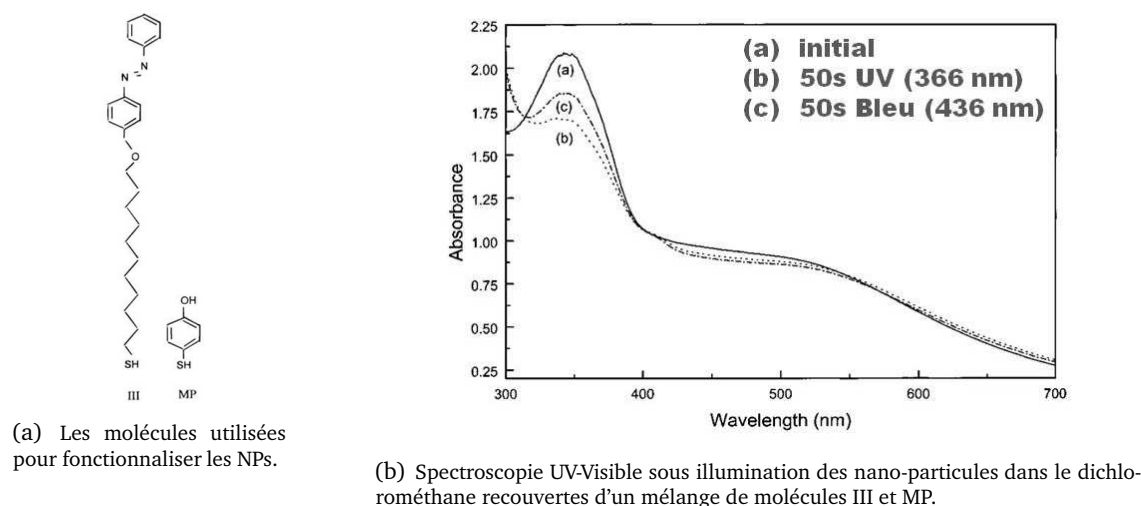


Figure 6.33 – Réponse sous illumination des NPs colloïdales de 5 nm de diamètre²⁷⁶.

Influence de la forme de la nano-particule :

Pour montrer l'influence de la forme de la surface sur la photo-isomérisation et indirectement de sa dépendance avec l'arrangement en surface des dérivés azoïques, une étude assez récente a comparé la réponse de ce type de molécules assemblées sur des nano-bâtonnets et sur des nano-sphères de ZnO³⁰⁴. Pour éviter la présence d'azobenzènes en solution, les auteurs travaillent à des concentrations permettant de recouvrir environ 40% de la surface des nano-particules.

Les deux types de nano-particules présentent un décalage vers le bleu du pic majoritaire, et ceci est de nouveau attribué à des interactions $\pi - \pi$ entre les azos greffés en surface (décalage d'environ 15 nm pour les sphères, et de 20 nm pour les bâtonnets). Ainsi, les bâtonnets présentant plus de faces plates impliquent un réseau plus dense en surface d'où plus d'interactions $\pi - \pi$ entre molécules. Sous illumination, la réactivité est meilleure pour les nano-sphères que pour les nano-bâtonnets (des films minces réalisés en tant que référence ne présentent pas d'isomérisation). Le retour thermique est par contre un peu plus rapide que pour les molécules libres en solution. Ainsi, cette étude confirme que la densité de l'assemblage affecte le comportement de photo-isomérisation des entités azoïques. Aucune ségrégation des nano-particules n'est ici mentionnée.

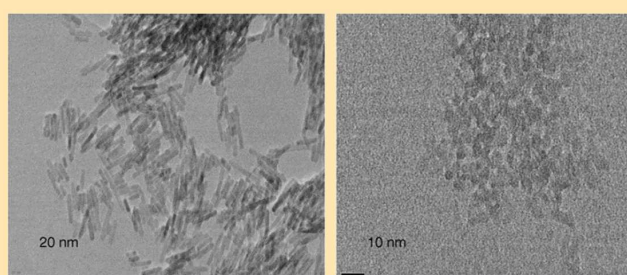
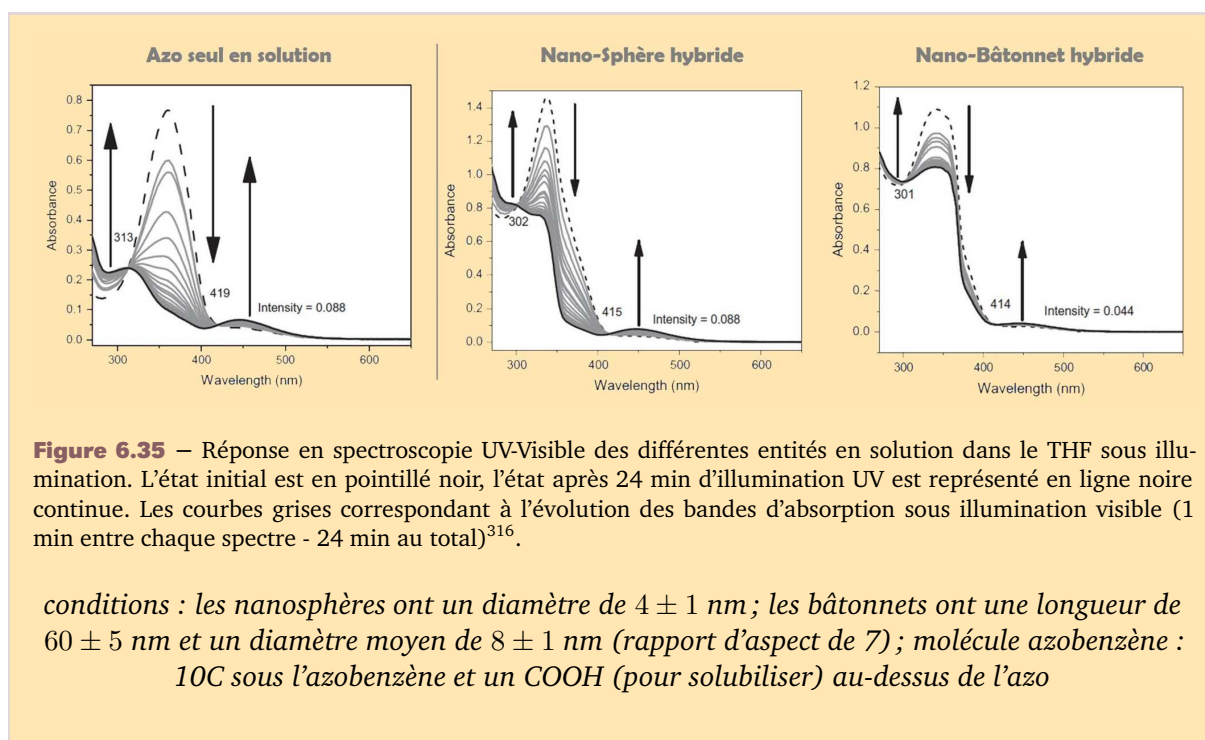


Figure 6.34 – Les nano-bâtonnets et nano-sphères fonctionnalisés (hybrides) imagés en microscopie électronique à transmission³⁰⁴.



6.4. Conclusion et Problématique

Il existe évidemment d'autres études que celles présentées ici (se référer à des revues^{283,305}), mais celles-ci sont déjà suffisantes pour voir que quelques données restent encore incohérentes ou du moins manquantes à la compréhension du phénomène de photochromisme en surface. En effet, le principe même d'auto-assemblage implique des interactions parfois fortes avec la surface d'adsorption ce qui peut induire une sensibilité électronique suffisante pour annihiler tout effet photo-induit désiré. Mais aussi, à l'image des étapes de formation des alcanes thiols, les interactions intermoléculaires sont nécessaires pour obtenir une bonne organisation de la monocouche.

Malgré tout, la clé de la réussite, notamment pour les « azos thiolés » semble donc se situer dans la dilution des entités azobenzène en surface pour diminuer les interactions $\pi - \pi$. Le problème du découplage électronique avec la surface, bien qu'a priori plus facile à résoudre avec ce type d'entité, est donc également présent.

Pourtant certaines contradictions subsistent. Ainsi, par exemple, s'agit-il d'un phénomène collectif ou individuel d'après les études réalisées sur l'azobenzène sur chaîne phényle vis à vis des études STM en SAM mixte ? La majorité des études sur les azobenzènes sur chaîne aliphatique indiquent des problèmes de gêne stérique, ou du moins de très fortes interactions $\pi - \pi$. Celles-ci ne seraient donc plus contraignantes dans le cas d'un greffage sur chaîne aromatique ? Si l'on résume brièvement ce qui a été présenté au niveau de la photo-isomérisation (d'autres contradictions pouvant exister d'un point de vue uniquement structural - paragraphe 6.2.3, page 116), on peut remarquer que :

→ dans le cas de greffage sur chaîne avec groupement amine : Nigekawa observe une photo-isomérisation par STM pour des molécules isolées en SAM mixte. Pourtant, Jung n'observe aucune réactivité par mesures d'ensemble (électrochimie et SPR milieu liquide). Les différences résident au niveau de la préparation des SAMs mixtes car les mêmes substrats d'or sont utilisés

304. S.M. SHAH et al. *J. of Colloid and Interface Science*, **367**, 109-114, 2012.

305. N. KATSONIS et al. *Progress in Surface Science*, **82**, 407-434, 2007.

(monocristaux Au<111>). Ainsi, l'observation du changement de conformation est-elle plutôt liée à la technique de caractérisation ou aux techniques de formation de la monocouche ?

- dans le cas de greffage sur chaîne aromatique : Samori observe en STM une transition photo-induite par domaine entier sur Au<111>, ce qui est donc interprété en terme de mouvement collectif. Des mesures de C-AFM, réalisées sur le même substrat, viennent confirmer cette hypothèse. Pourtant par des mesures SERS sur un substrat nanostructuré et pour une SAM mixte, Weiss observe une réaction plus lente pour son composé greffé à une chaîne phényle (par rapport à un greffage sur chaîne aliphatique). Ici plusieurs données sont variables : le substrat, les techniques utilisées et la monocouche. Ainsi, ces composés nécessitent une grande proximité intermoléculaire pour changer de conformation plus rapidement, ou alors les procédures expérimentales utilisées (préparation et techniques) influencent-elles l'observation de comportements apparemment opposés ?
- dans le cas de greffage sur chaîne aliphatique pour des disulfures asymétriques C12 encombrés : alors que le groupe d'Akiyama n'observe pas de réponse fondamentalement différente, le groupe de Noh observe une influence assez importante de l'encombrement sur la photo-isomérisation. Un simple méthyle ne suffit pas, ils doivent encore rajouter un groupement supplémentaire pour observer une photo-réactivité. Bien que très proches, les molécules ne sont pas tout à fait identiques. De nouveau est-ce la structure moléculaire qui modifie la réponse ou les techniques de préparation et de caractérisation ?
- dans le cas de greffage sur chaîne aliphatique pour des disulfures C12 en SAM pure : Evans utilise des disulfures symétriques et observe uniquement une dégradation à l'air en SPR. Le groupe d'Akiyama observe quant à lui une réponse pour des composés asymétriques qui est améliorée dans un solvant organique, ainsi qu'une dégradation. Ces résultats sont pour une fois assez concordants, et semblent uniquement pointer du doigt l'influence de l'espacement intermoléculaire.
- dans le cas de greffage sur chaîne aliphatique : l'influence du découplage à la surface d'or, bien qu'a priori évident si l'on considère les études de M.A. Fox sur des nano-particules de faible diamètre, ne l'est pas autant si l'on considère des études menées par Jung. Ainsi, s'il observe des variations en SPR milieu liquide pour une courte chaîne (3C) en SAM mixte avec un butanethiol, il ne mentionne que très peu celui de la plus longue chaîne (6C). D'ailleurs toutes les études qui suivent sont réalisées avec l'azobenzène sur courte chaîne d'espacement.

Dans ces études, on le voit, une donnée est souvent variable : il s'agit de la nature de la surface d'or qui, comme nous le savons, induit des arrangements différents en surface de la monocouche, avec présence de défauts, lacunes, marches et terrasses plus ou moins importantes. Tous ces défauts de surface impliquent des interactions électroniques différentes avec les adsorbats qu'elle supporte, et peut donc affecter de manière plus ou moins importante les niveaux excités de ceux-ci.

En plus de la nature de la surface, les conditions de réalisation des monocouches semblent également influencer l'arrangement en surface, au moins des alcanes thiols. Comment alors pouvons-nous réellement comparer toutes les études réalisées ainsi que le soulignait Schreiber⁷⁸ pour des études « uniquement » structurales d'arrangement d'alcanes thiols en surface ?

De plus, les techniques utilisées impliquent elles-mêmes le recours à des substrats de nature différente. Ainsi, la technique SPR nécessite l'utilisation de substrats d'or de faible épaisseur (compromis de transparence pour le faisceau IR). Les techniques de LSPR ou de SERS, quant à elles, requièrent l'utilisation de substrats nano-structurés. Enfin, les techniques de sonde locale comme la microscopie à effet tunnel demandent une surface monocristalline présentant le minimum de défauts. Avec ces trois types de mesures, les SAMs formées par une même entité

78. F. SCHREIBER et al. *Phys. Rev. B*, **57**, 12476–12481, 1998.

moléculaire peuvent ne pas être identiques, et donc la réponse de la photo-isomérisation peut également varier. Mais en plus, pour une même technique expérimentale, il est possible de rencontrer indifféremment de l'or évaporé sur mica par exemple, ou sur verre ou sur silicium. Ces trois surfaces, possèdent-elles vraiment les mêmes caractéristiques topographiques et électroniques ? Parmi toutes ces observations, comment obtenir des renseignements intrinsèques à ce phénomène de photo-isomérisation en surface et comment pouvons-nous corréler mesures locales de la microscopie à effet tunnel et mesures dites d'ensemble sondant des zones non équivalentes d'un point de vue des défauts de surface ?

Afin d'essayer d'apporter une réponse à toutes ces questions, nous nous sommes aussi intéressés à ce phénomène optique en utilisant la microscopie à effet tunnel comme technique de sonde locale, et des techniques de mesure d'ensemble (spectroscopie infra-rouge et de mouillage). Les résultats sont présentés au chapitre suivant.

7. SAMs d'azobenzènes chimisorbés sur surface d'or

CONTENU

7.1 Préparation	133
7.1.1 Dérivés azoïques étudiés	133
7.1.2 Substrats utilisés pour la réalisation des SAMs	138
7.1.3 Préparation des monocouches	140
7.2 SAMs d'AzBt	141
7.2.1 Etude structurale	142
7.2.2 SAMs mixtes et illumination	144
7.2.3 Conclusion	145
7.3 SAMs d'azoc3	146
7.3.1 Etude structurale et sous illumination de SAMs pures	146
7.3.2 Augmentation de l'espacement inter-moléculaire	150
7.3.3 Modification de la nature du substrat	154
7.3.4 Conclusion	155
7.4 Augmentation de la distance à la surface	156
7.4.1 Azoc12	156
7.4.2 Azoc6	159
7.5 Conclusion	163

Nous avons fait des études systématiques de façon à approfondir et à quantifier le plus possible l'influence de différents paramètres sur la réponse photo-induite de composés azos thiolés. C'est pourquoi, nous avons ici comparé les réponses sous illumination de différents types de couches (pures, mixtes) en utilisant des moyens de caractérisations complémentaires de STM et de mouillage. La combinaison des résultats de ces différentes techniques qui ne sondent pas les mêmes échelles, permet de mieux comprendre l'influence du volume libre autour de chaque entité photo-active et de sa distance avec la surface d'or. D'ailleurs nous avons également modifié la surface sur laquelle se réalise l'auto-assemblage afin d'observer son influence sur la relaxation des états photo-induits.

7.1. Préparation

7.1.1 Dérivés azoïques étudiés

Nous avons donc caractérisé deux grands types de dérivés azoïques que nous avons déjà rencontrés au chapitre précédent (voir figure 7.1) :

- un dérivé azoïque greffé à une chaîne aliphatique dont la longueur a été modifiée pour observer l'influence du découplage avec la surface d'or :
 1. un « azoc3 » ;
 2. un dérivé « disulfure asymétrique azoc3 » : portant sur une branche un hexanethiol (C_6SH) et un dérivé azoïque azoc3 ;
 3. un « azoc6 » ;
 4. un « azoc12 ».
- le dérivé azoïque greffé sur une chaîne bithiophène, appelé « azbt »^{194,269}, qui se différencie notamment des précédents par son espaceur partiellement aromatique.

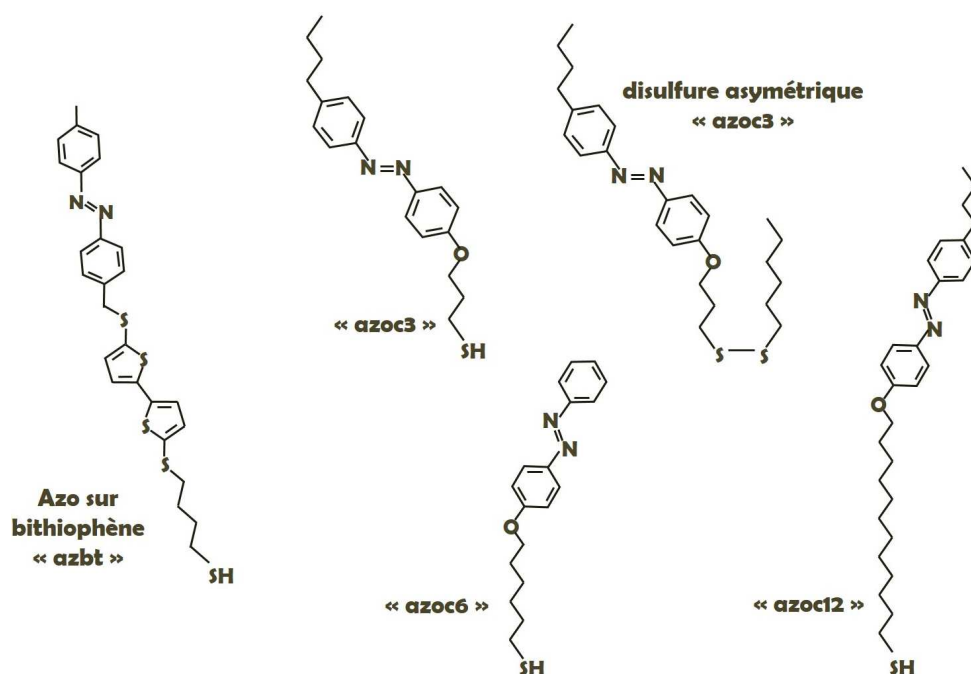


Figure 7.1 – Représentation des différents dérivés azoïques étudiés dans cette partie

Les dérivés 1,2 et 4 (azoc3, disulfure en c3 et azoc12) ont été synthétisés par un doctorant N. Desboeufs du laboratoire Physique de la Matière Condensée (P.M.C.) de l'école Polytechnique dans le cadre du projet ANR COME-ON. Le dérivé « azbt » est issu d'une collaboration informelle avec un groupe de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (I.E.M.N.) de l'Université de Lille 1.

Cinétique de Photo-isomérisation en solution

Afin de connaître le comportement sous illumination de ces différentes entités, la première étape est donc de réaliser leur caractérisation sous illumination dans le cas où celles-ci ne sont pas contraintes, c'est-à-dire lorsqu'elles sont en solution.

194. K. SMAALI et al. *ACS Nano*, **4**, 2411–2421, 2010.

269. S. KARPE et al. *Chem. Commun.*, **46**, 3657–3659, 2010.

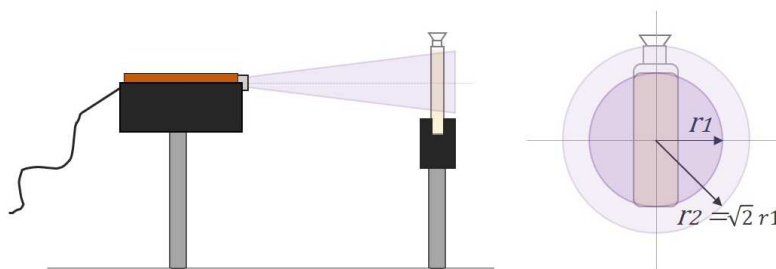


Figure 7.2 — Représentation schématisée du montage d'illumination. A droite, dans le plan de l'échantillon, sont représentés r_1 et r_2 rayons du faisceau d'illumination tels que $r_2 = \sqrt{2}r_1$, correspond à l'erreur possible de positionnement de l'éclairage sur la cuve.

Illumination

Les expériences sous illumination ont été réalisées à l'aide de LEDs fibrées commercialisées par Thorlabs d'émission à 365 nm, M365F1, et à 455 nm, M455F1. Leurs spectres d'émission ont été préalablement vérifiés. Ils indiquent des raies d'émission centrées respectivement vers 370 nm avec une largeur à mi-hauteur de 20 nm, et à 455 nm avec la même largeur à mi-hauteur (voir figure 7.5 dans l'encadré « néons », page 138). Les puissances par unité de surface utilisées sont en règle générale assez faibles puisque les expériences ont été réalisées à des puissances d'environ $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 365 nm et $400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 455 nm en solution (mesurés). Les expériences de mouillage ont été réalisées avec des puissances deux à trois fois moins importantes, tandis que les mesures d'illumination en in-situ en STM ont été réalisées avec des puissances au moins aussi importantes qu'en solution.

Composé AZBT :

Ce composé est étudié à part car il n'est pas directement similaire aux autres dérivés azobenzènes, appelés « azos thiolés », et présente d'ailleurs un comportement un peu différent. Ainsi, son étude sous illumination a tout d'abord été réalisée dans le dichlorométhane, solvant utilisé lors des premières études réalisées par K. Smaali et al^{194,269}.

Le graphe ci-dessous situe les transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ respectivement à 340 et aux alentours de 450 nm (figure 7.3). Ces positions sont assez attendues pour un dérivé plutôt apparenté à la classe des azobenzènes non substitués (paragraphe 6.1.3, page 105). L'inversion des populations *trans* vers *cis* se réalise en près d'une heure sous illumination UV, mais lorsque nous réalisons l'opération inverse, l'évolution spectrale présente plusieurs particularités :

- le retour à l'état initial n'est pas complet (nous atteignons environ 85% de la valeur initiale pour l'absorption de la bande *trans* $\pi-\pi^*$).
- l'évolution de la bande $n-\pi^*$ est assez particulière. Aux premiers temps d'illumination, une augmentation assez rapide de cette bande est visible mais une fois le maximum atteint, celle-ci n'évolue plus beaucoup.
- seule une diminution de la bande à 340 nm est observée sans décalage vers le bleu. Or, d'après la figure 6.4, page 106, ce comportement est plutôt caractéristique d'azobenzènes donneur-accepteur d'électrons (de type « push-pull »). La structure de cette molécule est en effet un peu plus complexe que celle d'un azobenzène non substitué par la présence du groupement bi-thiophène. Celui-ci pourrait apporter une asymétrie des charges électroniques entourant le groupement azobenzène, et le classer à la limite des substitués et non-substitués.

De plus, nous n'obtenons pas réellement deux points isobestiques bien définis. Ceci peut être expliqué à la fois par une dégradation de la molécule sous illumination mais aussi par la création d'espèces chimiques annexes. Néanmoins, cet effet peut aussi être issu de la dissolution de

contaminants liée à l'utilisation du dichlorométhane. Une bande apparaissant à 300 nm a été remarquée occasionnellement entre deux dilutions successives.

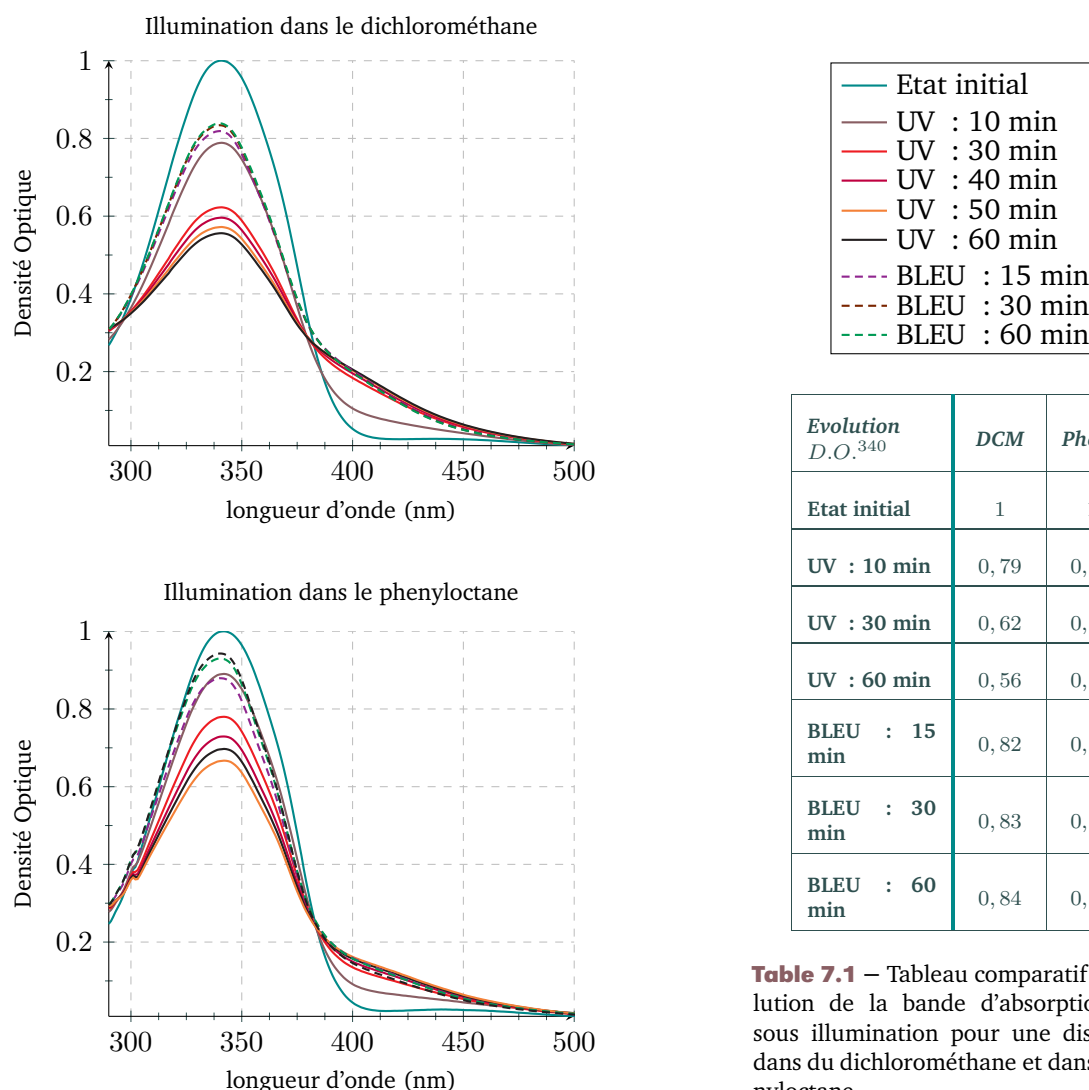


Table 7.1 – Tableau comparatif de l'évolution de la bande d'absorption *trans* sous illumination pour une dissolution dans du dichlorométhane et dans du phenyloctane.

Figure 7.3 – Absorption UV-Visible sous illumination des composés azbt.

Ces différentes observations ainsi que des mesures STM très difficiles à réaliser sur des SAMs ayant incubé dans le dichlorométhane, nous ont amenés à modifier le solvant utilisé. Nous avons donc réalisé le même type de caractérisation sous illumination dans de l'éthanol absolu (solvant généralement utilisé pour la réalisation de SAMs de dérivés thiolés) et du phenyloctane. Que ce soit dans l'éthanol absolu ou dans le phenyloctane, le comportement sous illumination en solution est identique. Les résultats sont donc présentés dans le phenyloctane puisque ce solvant a permis d'obtenir une imagerie STM plus stable. Ainsi, on peut remarquer :

- une meilleure localisation des points isobestiques par rapport au cas précédent ;
- un retour *trans*→*cis* plus important si l'on considère la transition $\pi - \pi^*$ (94% contre 84% précédemment), mais toujours peu d'évolution de la bande $n - \pi^*$ à 450 nm ;
- une simple diminution de l'absorbance du pic à 340 nm sous éclairage UV ;
- un léger décalage de 2 nm vers le bleu du pic à 347 nm après un cycle d'illumination (figure 7.3). Il est ainsi possible qu'une légère agrégation des molécules ait lieu dans ce solvant ;
- une cinétique au moins deux fois plus lente.

La différence de cinétique entre ces deux solvants peut être simplement expliquée par un changement de positionnement de l'éclairage (figure 7.2). D'après les variations de densité optique constatées ici au bout d'une heure d'illumination, cela signifie que la photo-isomérisation est au moins deux fois moins rapide dans le phényloctane que dans le dichlorométhane. En considérant que le phénomène est linéaire avec l'énergie totale reçue par la solution, cela implique une densité de puissance deux fois moins importante au niveau de l'échantillon, et donc une variation de $\sqrt{2}$ sur le rayon du faisceau d'illumination. Compte tenu de la précision des réglages, une telle erreur n'est donc pas impossible.

Comme dans le cas du dichlorométhane on observe une évolution sous illumination qui n'est pas complètement réversible, même s'il semble exister moins de réactions photo-chimiques annexes à la photo-isomérisation (meilleure définition des points isobestiques).

Composés « azos thiolés » :

Tous ces composés ont quant à eux été étudiés en solution dans l'éthanol absolu puisque ce solvant nous a permis l'observation par STM de réseaux moléculaires. Le comportement typique sous illumination est celui présenté sur la figure 7.4 pour le dérivé disulfure. Les transitions $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$ sont ici positionnées respectivement à 348 nm et aux alentours de 440 nm. Nous sommes typiquement dans le cas d'azobenzènes non substitués. La présence de deux points isobestiques à 305 nm et 410 nm bien définis indiquent la réversibilité de la réaction bien que nous n'atteignons jamais rigoureusement l'état initial. Une légère différence a été remarquée sur la position du maximum d'absorption *trans* présent vers 350 nm selon les composés ou le solvant utilisé (tétradécane ou d'éthanol) mais n'excède pas 2 nm (de 348 à 350 nm). Ce décalage est insignifiant puisqu'il peut être simplement lié à la polarité du solvant utilisé ainsi qu'à la nature plus ou moins symétrique du composé considéré. Ainsi, aucune incidence du solvant utilisé n'a été observée sur la photo-isomérisation et nous pouvons dire que tous ces composés possèdent des réponses spectrale et dynamique sous illumination globalement identiques.

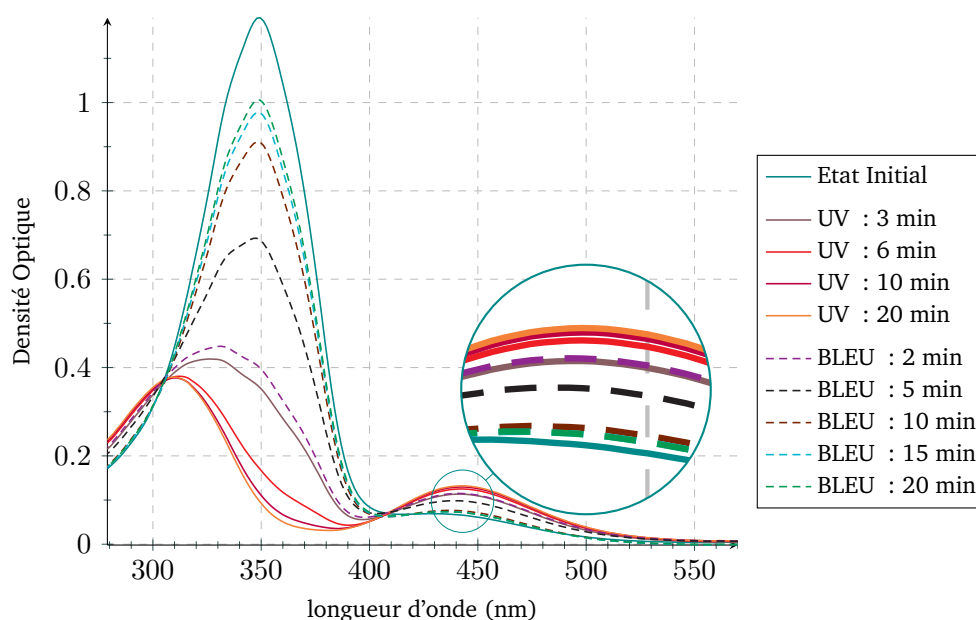


Figure 7.4 – Variations de l'absorption UV-Visible sous illumination des disulfures asymétriques dans l'éthanol absolu.

Retour thermique des « azos thiolés »

Pour ces dérivés azos thiolés, le retour d'activation thermique *cis*→*trans* est assez lent et est assez sensible à la température environnante. Ainsi, dans le cas d'une première expérience

réalisée alors que la température ambiante moyenne était d'au moins 25°C, une petite dizaine d'heures a suffi pour que le composé retourne à son état initial. Plus tard, une autre série réalisée sur le même composé mais un jour où la température ambiante était d'environ 18°C, quatre à cinq jours (environ 100 heures) ont été nécessaires pour permettre un retour complet vers la forme stable *trans*. Pour être correct, il faut préciser que l'autre variante entre ces deux mesures est la concentration utilisée : dans le premier cas nous avons $C = 0,1 \text{ mM}$ et dans le second, $C = 0,5 \text{ mM}$. Néanmoins, cette concentration implique un volume moyen par molécule bien supérieur au volume libre d'une molécule en solution (quelle que soit la forme isomère considérée). De plus, aucune différence n'a été observée sur les spectres d'absorption, nous pouvons donc penser qu'il n'existe pas de différence de solubilité entre ces deux concentrations.

Pour vérifier l'importance de la température sur le retour thermique, nous pouvons supposer que cette réaction suit la loi d'Arrhénius qui nous donne l'évolution de la constante de vitesse de réaction, k , en fonction de la température, T et de l'énergie d'activation thermique, E_a selon l'équation :

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Leftrightarrow \ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7.1)$$

$$\text{d'où : } \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (7.2)$$

avec : $\begin{cases} A & : \text{constante indépendante de la température} \\ R & : \text{constante des gaz parfaits, } R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{cases}$

Cette équation est valable si l'énergie d'activation thermique est également indépendante de la température, ce qui est généralement une bonne approximation surtout aux températures ambiantes. Dans notre cas, nous considérons une différence de température ΔT de 7° C entre $T_1 = 18^\circ \text{ C} = 291 \text{ K}$, et $T_2 = 25^\circ \text{ C} = 298 \text{ K}$ et un rapport $k_2/k_1 = 10$.

On peut alors déterminer la constante d'activation thermique, E_a s'exprimant de la manière suivante :

$$E_a = R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \quad (7.3)$$

$$E_a \approx 2,3 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \quad (7.4)$$

Nous trouvons donc une constante d'activation thermique de 230 kJ/mol. Pour un azobenzène non substitué, il est admis de considérer que cette constante d'activation thermique vaut environ 200 kJ/mol²⁰⁴. Nous sommes donc en très bon accord avec cette valeur.

Après avoir constaté que les néons modifiaient le retour en solution *trans*→*cis* (voir encadré ci-dessous), nous avons vérifié l'influence de toutes les sources d'éclairage externe sur cette réaction (réglage de l'approche grossière en STM et pour les mesures d'angle de contact). Ainsi, aucune évolution majeure de l'absorbance ne peut être considérée sur les temps d'éclairement nécessaires aux réglages. Néanmoins, des précautions supplémentaires ont été prises systématiquement.

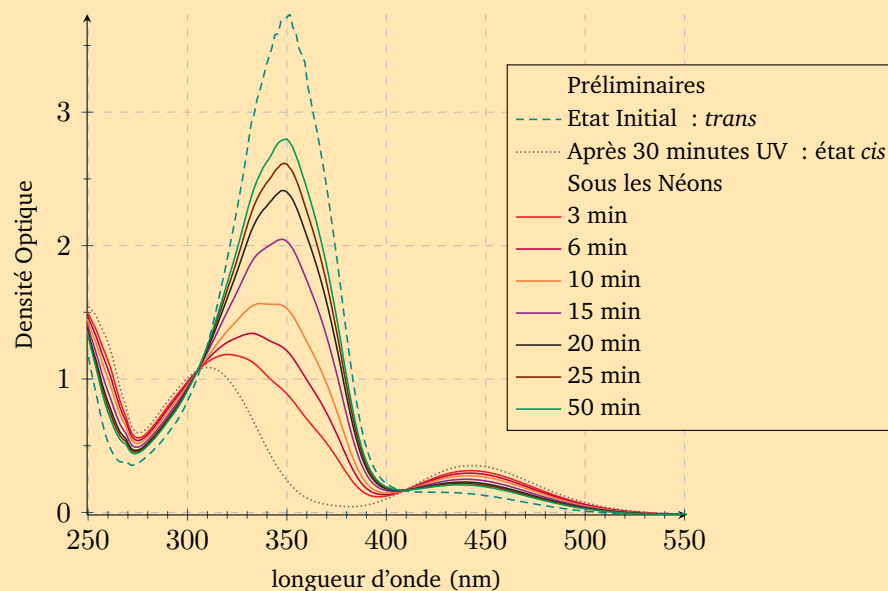
Influence des Néons :

Une influence non négligeable de la lumière ambiante fournie par différents néons a été remarquée. Alors que la puissance mesurée n'est que de 45 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, celle-ci reste néanmoins suffisante pour effectuer un retour de la forme *cis* vers la forme *trans*. Ainsi, après 5 minutes de présence de la solution sous les néons, environ 30% de la population

204. Z. SEKKAT et al. *Photoreactive Organic Thin Films*. Academic Press, 2002.

cis a changé de conformation. Après 10 minutes d'exposition, la moitié des molécules est revenue sous la forme *trans*. Pour comparaison, avec notre lampe émettant à 455 nm avec une puissance d'environ $375 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, en 3 minutes environ 60% de la population est revenu, et en 10 minutes nous sommes pratiquement à 100% de retour en forme *trans*. Etant donné sa cinétique, le retour thermique est ici considéré négligeable.

Evolution de la densité optique sous la lumière des Néons des azosc3 dans l'éthanol



$D.O.^{350}$	Néons	LED-455
Etat <i>trans</i>	3	3
Etat <i>cis</i>	0,22	0,22
3 min	0,9	2
6 min	1,2	2,5
10 min	1,5	2,8
15 min	2	2,9
20 min	2,4	<i>idem</i>
25 min	2,6	<i>idem</i>
50 min	2,8	<i>idem</i>

Table 7.2 – Tableau de l'évolution de la Densité Optique à 350 nm sous illumination Néons ($45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) et Bleue ($375 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) des azosc3 en solution.

Emission des Néons comparée à celle des LEDs utilisées

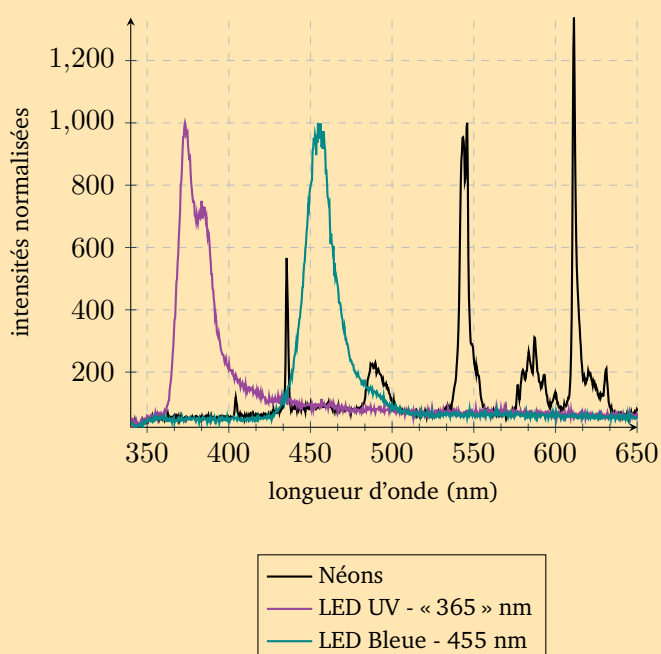


Figure 7.5

7.1.2 Substrats utilisés pour la réalisation des SAMs

Au<111>

En microscopie à effet tunnel, nous sommes limités à l'utilisation de substrats monocristallins. Ainsi, l'intégralité des études présentées en STM sont réalisées sur des substrats d'or évaporé sur mica que nous fabriquons (partie méthodes). Au sorti du bâti d'évaporation, les surfaces d'or présentent un angle de contact d'environ 40°. L'épaisseur d'or déposée est comprise entre 150 et 200 nm selon les évaporations, et est contrôlée par le déplacement en fréquence d'une balance à quartz. Ces mesures ont pu être confirmées par profilométrie.

Nous avons également effectué des études de mouillage sur ce substrat, appelé ici Au<111>.

Au sur PET ou or « rugueux »

Il s'agit d'or évaporé sur PET recouvert d'ITO. Des expériences de luminescence sous pointe STM à l'interface liquide/solide ont permis de mettre en évidence que ces substrats bénéficient d'une rugosité très importante (voir encadré).

Au évaporé sur verre

Il s'agit d'un substrat couramment utilisé pour réaliser des monocouches auto-assemblées. Nous avons utilisé ce type de surface de deux origines différentes : évaporation sous bâti ultra-vide appartenant à nos voisins chimistes du SPCSI (pour les mesures d'angle de contact) et d'origine commerciale (lame arrandee³⁰⁶) (pour les mesures IR) mais issus de la même procédure de fabrication. Ainsi, 200 nm d'or sont évaporés sur 3 nm de couche d'accroche de chrome sur verre. Ce type de substrat est majoritairement orienté <111> mais est beaucoup plus polycristallin que l'or sur mica que nous fabriquons.

Des mesures de luminescence sous pointe STM à l'interface liquide/solide ont été réalisées sur des dépôts d'or sur PET. Les études STM réalisées ont ainsi permis de mettre en évidence une forte rugosité. Dans les conditions optimales de réglages optiques (image de la jonction sur le compteur de photons), il est possible d'obtenir jusqu'à 10000 cps/s pour un bruit d'obscurité de 30 cps/s. Cet échantillon possède donc de très bons rendements de luminescence mais reste très difficile à imager : des sauts de pointe sont ainsi régulièrement observés, et toute modification de l'apex entraîne une modification de la lumière émise. De plus, il est assez courant que des rugosités de l'échantillon, plus fines que l'apex de la pointe, imagent cette dernière.

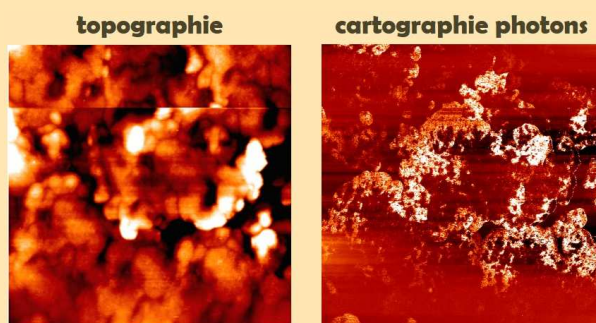


Figure 7.6 – Topographie et Cartographie de photons associées par microscopie à effet tunnel sur le substrat d'or déposé sur PET ou or rugueux. On peut y voir la présence de rugosités de hauteur importante, ce qui implique une régulation difficile (saut en haut de l'image). De plus, étant donnée la forme allongée on peut se demander si ce n'est pas l'apex de la pointe STM qui est imagée par l'échantillon.

306. URL : www.arrandee.com

7.1.3 Préparation des monocouches

Procédure de nettoyage des substrats

La procédure de nettoyage des substrats est assez importante puisque selon le degré de contamination résiduelle ou d'oxydation de la surface d'or, les SAMs formées seront de plus ou moins bonne qualité (taille des domaines, nombre de défauts).

Les échantillons d'or monocristallin, Au<111> sont nettoyés à l'éthanol avant d'être flammé à l'hydrogène pour reconstruire la surface d'or (obtention de terrasses). Cette étape préparatoire permet également de rendre la surface plus hydrophile et de détruire les couches organiques résiduelles.

Les échantillons d'or sur chrome sur lame de verre ont quant à eux été nettoyés de deux façons différentes, selon les indications des différents collaborateurs. Ainsi, ceux utilisés pour les mesures de mouillage ont été rincés à l'éthanol, puis ont subi 10 minutes de traitement UV-Ozone avant un nouveau rinçage à l'éthanol absolu. Ceux utilisés pour la spectroscopie infrarouge ont simplement été rincés à l'éthanol puis ont été légèrement flammés à l'hydrogène.

✱ Un exposition longue de surfaces d'or sous UV-Ozone implique une oxydation de surface résistante à plusieurs rinçages³⁰⁷. Il est généralement considéré qu'une courte exposition d'une dizaine de 10 minutes suffisent à enlever quelques monocouches d'hydrocarbures résiduels (temps que nous avons employé) mais qu'une durée plus importante conduit à une contamination de la surface. Cette procédure a pour utilité de rendre la surface d'or hydrophile puisqu'il a pu être observé qu'après nettoyage sous UHV, l'or présente un angle de contact proche de 0° montant à 40° après quelques minutes à l'atmosphère ambiante. Néanmoins, le caractère plus ou moins hydrophile d'une surface d'or propre semble être assez controversé. D'après D.E. King³⁰⁷, le problème de l'hydrophilicité de la surface d'or pour l'obtention de SAMs d'espèces thiolés n'est pas très clair. Ainsi, des surfaces d'or sur verre fraîchement évaporées présentent un angle de contact de 60° et permettent l'obtention de monocouches très bien organisées. Et pourtant, après traitement UV-Ozone, celles-ci présentent un angle de contact quasi nul qui permet tout de même l'obtention de SAMs très reproductibles. Ainsi, il faut garder en mémoire que les propriétés de surface des dépôts d'or sont modifiées après ce type de traitement.

Solvant et concentration

En pratique, la majorité des monocouches ont été réalisées à partir d'une concentration de 0,1 mM, celle-ci étant systématiquement vérifiée par des mesures d'absorption UV-Visible. Pour les mesures SPR et d'IR un spectrophotomètre UV-Visible n'était pas directement à disposition, l'appréciation de la concentration s'est donc faite « à l'œil », détecteur assez fiable étant donnée la couleur des produits utilisés.

De nouveau, l'azbt est un cas un peu à part. Nous avons d'abord utilisé du dichlorométhane comme solvant pour un temps d'incubation de 3 jours. Mais étant donnés les problèmes rencontrés à la fois en absorption UV-Visible et en stabilité d'imagerie STM (partie « solution », page 134), nous avons décidé de réaliser les SAMs par incubation dans du phényloctane ou de l'éthanol absolu pendant 1 à 3 jours. La concentration utilisée est de 0,1 mM.

Pour les azos thiolés, nous avons décidé dans un premier temps de conserver cette même concentration pour une incubation réalisée cette fois-ci dans l'éthanol absolu. Cette concentration a permis d'obtenir sans difficulté des réseaux auto-assemblés caractérisables en microscopie à effet tunnel. Nous avons également testé un autre solvant, le tétradécane, afin de vérifier son incidence sur la qualité des monocouches formées. L'imagerie STM étant un peu plus difficile que pour une incubation dans l'éthanol absolu, et les structures imagées étant semblables nous

307. D.E. KING, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1242–1253, 1995.

n'avons finalement pas entrepris d'études particulières avec ce solvant. Il est probable que l'organisation totale de la surface ne se fasse pas aussi bien si l'on considère les difficultés d'imagerie.

Temps d'incubation

Nous avons également étudié l'incidence du temps d'incubation sur les structures moléculaires formées par les composés azos thiolés. Des incubations comprises entre 2 heures et 2 jours indiquent les mêmes structures mais la taille des domaines formés semble peut-être un peu plus grande dans ce dernier cas. Néanmoins, aucune différence évidente n'a été observée sur la taille des domaines pour des incubations comprises entre 2 heures et une journée d'incubation. Par contre, une incubation plus courte que l'heure (45 minutes), semble indiquer des structures un peu différentes que pour les cas précédents (voir figure 7.7).

Ces études ont notamment été réalisées pour vérifier les conditions utilisées pour les études de mouillage (deux heures). Les résultats STM présentés ici sont issus d'un temps d'incubation compris entre deux heures et un jour et demi.

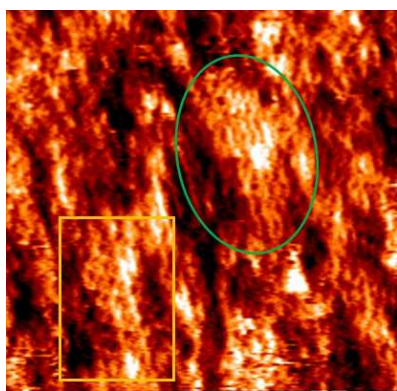


Figure 7.7 – Image STM à l'interface liquide/solide d'une SAM réalisée avec une incubation de 45 minutes dans l'éthanol absolu. On peut remarquer la présence de structures un peu particulières en « chaînettes » (encadré rectangulaire) mais aussi en bandes, assez habituelles (encadré ovale). Les domaines formés sont assez petits. Conditions : $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $I_t = 11 \text{ pA}$, $V_t = -0,9 \text{ V}$.

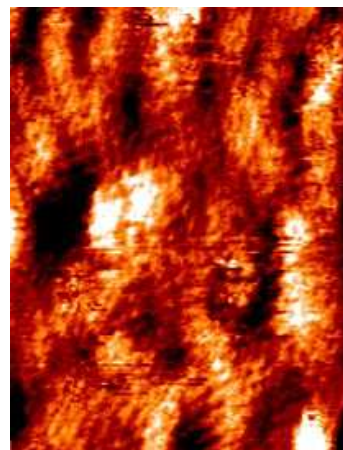


Figure 7.8 – Image STM à l'interface liquide/solide d'une SAM réalisée avec une incubation de 32 heures dans l'éthanol. On distingue ici les structures en bandes couramment observées pour ces entités. Conditions : $18 \times 25 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_t = -0,7 \text{ V}$.

En mouillage, l'angle de contact n'évolue pas pour des temps d'incubations compris entre 1 heure et 1 jour, une différence ayant été obtenue pour une SAM d'azoc12 ayant incubé plus de 3 jours dans les conditions habituelles ($C = 0,1 \text{ mM}$, éthanol) : ainsi un angle de contact de 115° a été obtenu contre 95° en moyenne pour les incubations plus courtes. Ceci peut être rapproché de ce qui est couramment observé pour des SAMs d'alcane thiols (paragraphe « cinétique d'absorption », page 41) et semble donc indiquer une évolution de l'organisation finale en surface probablement assez lente. Les molécules peuvent continuer de se réorganiser de manière à former le moins de défauts possibles en maximisant les interactions entre molécules. De plus, l'organisation de la chaîne sur « le dessus » de l'azobenzène peut également demander une échelle de temps plus importante.

7.2. SAMs d'AzBt

Etant données les particularités observées lors de l'étude en solution de cette molécule, nous avons vérifié au préalable que nous retrouvions bien, par des expériences de mouillage sous illumination, les variations obtenues par K. Smaali et al.¹⁹⁴ (voir figure 7.9). Ces résultats sont bien concordants. Ainsi, bien que le comportement en solution de ces molécules laisse supposer

la création d'espèces autres que les isomères *trans* et *cis*, ces espèces « parasites » annexes ne semblent pas influencer le caractère d'hydrophobie de la monocouche. A moins que ces espèces soient absentes de la surface après le nettoyage effectué lors de la procédure de rinçage.

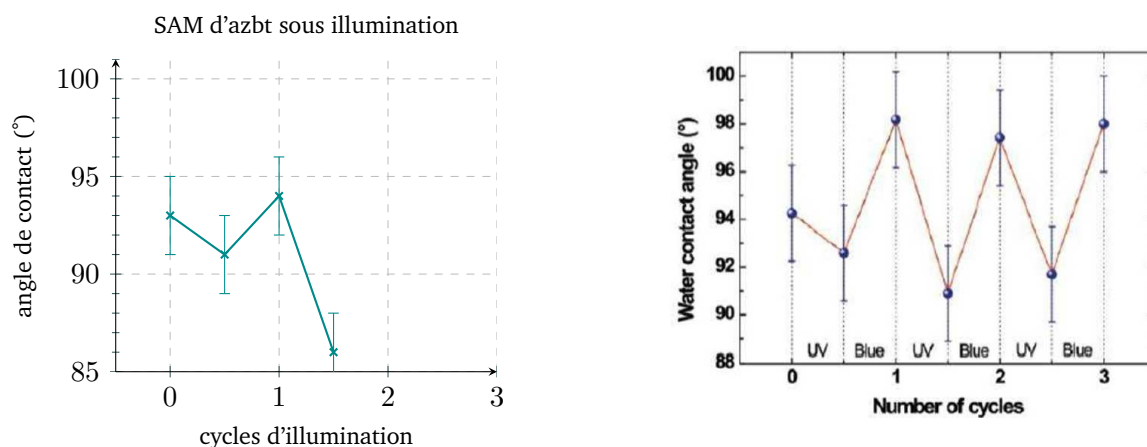


Figure 7.9 – Comparaison des résultats obtenus par K.Smaali et al (droite) en mouillage sous illumination à ceux que nous avons obtenus (gauche). Les angles de contact semblent indiquer le même comportement avec des variations d'environ 3 degrés au moins pour le premier cycle d'illumination.

7.2.1 Etude structurale

SAMs pures

Nous avons travaillé uniquement à l'interface liquide/solide dans une goutte de phényloctane ou de tétradécane. Malgré cette précaution qui stabilise généralement l'imagerie STM par rapport à une expérience réalisée dans l'air, nous avons eu beaucoup de mal à imager ces composés. Ainsi que le montrent les images STM ci-dessous, une incubation dans le dichlorométhane dévoile des protubérances d'une hauteur moyenne de 30 Å (figure 7.10). Ces formes de large superficie sont attribuées à un ensemble de molécules très proches les unes des autres. Différentes raisons comme une monocouche non organisée et formée d'agrégats ou l'utilisation de molécules peu conductrices peuvent expliquer ce type d'apparence. Une incubation dans l'éthanol ne permet pas d'obtenir de meilleures résolutions (hauteur des protubérances environ 20 Å, figure 7.11).

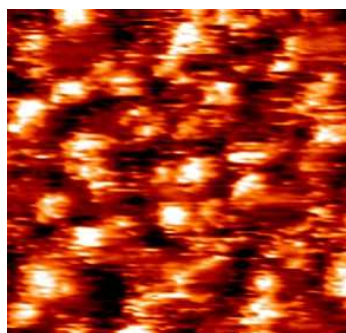


Figure 7.10 – Incubation dans le DCM, des protubérances d'une hauteur moyenne de 30 Å apparaissent à de grandes échelles - conditions : $37 \times 37 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_t = +1,5 \text{ V}$.

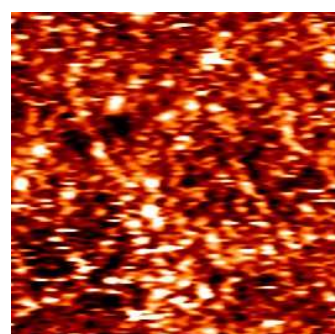


Figure 7.11 – Incubation dans l'ETOH des protubérances d'une hauteur d'environ 20 Å sont imagées - conditions : $55 \times 55 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = +1,5 \text{ V}$.

Pour les incubations dans le phényloctane, l'imagerie semble un peu plus facile puisque les protubérances observées n'ont plus qu'une hauteur moyenne d'environ 5 à 10 Å. Certaines de ces protubérances semblent d'ailleurs être composées de plusieurs « entités » ou points espacés

d'environ 1 à 3 nm qui sont surtout visibles à des tensions de l'ordre du volt (forme ovale sur la figure 7.12).

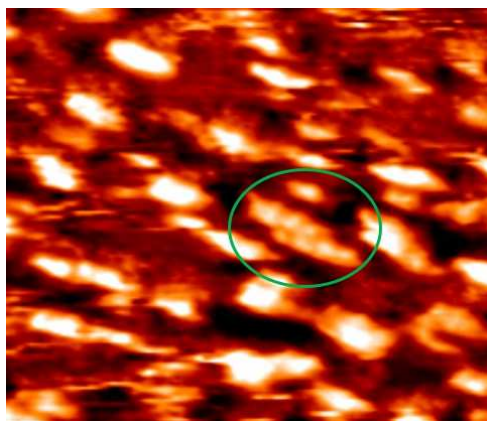


Figure 7.12 – Image STM présentant l'existence de « structures » espacées d'environ 3 nm sur les protubérances imagées - conditions : $17 \times 15 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = -1,1 \text{ V}$.

Ainsi dans le phenyloctane, nous observons plutôt des zones ne semblant pas présenter d'ordre mais pour lesquelles il est possible d'observer un effet de tension très important en imagerie à double tension (figures 7.13 et 7.14). Cette technique d'imagerie en double tension consiste à imager la surface de telle manière que le sens de balayage aller (gauche vers droite) est porté à une tension différente du sens de balayage retour (droite vers gauche). Nous obtenons ainsi deux images (sens aller et sens retour) à deux tensions différentes mais obtenues simultanément avec la même pointe. Nous pouvons donc obtenir des informations sur les niveaux électroniques moléculaires sondés.

A grande échelle, on peut donc remarquer l'apparition de zones plus conductrices de grandes superficies (figure 7.13), mais qu'il n'est pas possible d'identifier sur les images acquises à tension plus faibles : aucun contraste ou organisation différente n'est apparente. Dans d'autres cas, il est possible d'imager à hautes tension des points « isolés » espacés d'une distance comprise entre 1 et 3 nanomètres (figure 7.14). Dans ces deux situations, le système moléculaire indique clairement un comportement différent sur certaines zones ou domaines avec l'énergie électronique injectée. Des expériences sous illumination n'ont pas été ici spécialement conduites étant données que les résolutions obtenues ne permettent pas l'imagerie d'une molécule bien définie.

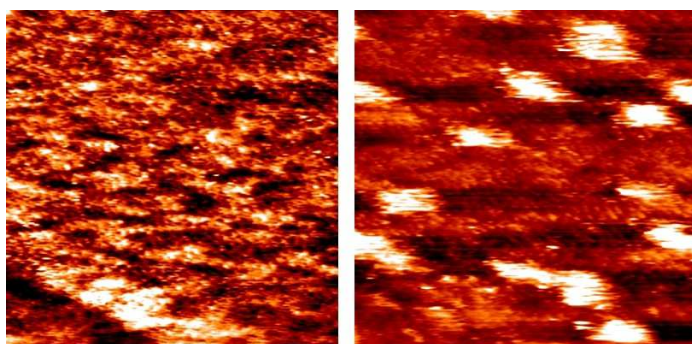


Figure 7.13 – Apparition de larges zones plus conductrices lors d'une imagerie à tension tunnel assez forte - conditions : $55 \times 55 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_{t,g} = -0,7 \text{ V}$ et $V_{t,d} = -1,4 \text{ V}$.

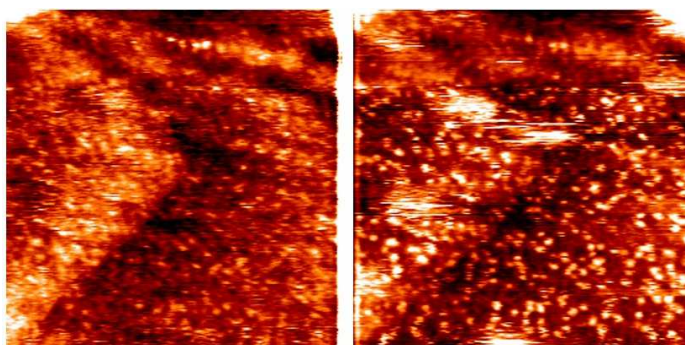


Figure 7.14 – Les tensions plus élevées permettent également de distinguer des points particuliers - conditions : $45 \times 45 \text{ nm}^2$, $I_t = 16 \text{ pA}$, $V_{t,g} = -0,65 \text{ V}$ et $V_{t,d} = -1,4 \text{ V}$.

7.2.2 SAMs mixtes et illumination

Assez facilement, des molécules ont été isolées aux joints de domaines d'une SAM préformée de dodecanethiols. Néanmoins, la stabilité de ces protubérances est assez aléatoire ce qui rend très difficiles les interprétations des expériences sous illumination in-situ. Ainsi, avant illumination, des modifications aléatoires de certaines de ces protubérances ont été remarquées. Certaines d'entre elles apparaissent ou disparaissent entre deux images successives (zones montrées d'une croix jaune, figure 7.15) et d'autres zones modifient leur apparence sous le passage de la pointe (encadré, figure 7.15). Ce comportement peut être lié à l'influence du passage de la pointe sur les molécules qui perturbe le système et modifie donc son apparence. Il ne faut pas oublier qu'un tel système imagé n'est pas figé en surface mais qu'il possède certains degrés de liberté. Ainsi un repliement ou une accroche sous la pointe peuvent modifier sa hauteur apparente en STM. De plus, une influence électronique que nous avons pu mettre en évidence lors des expériences réalisées en double tension ne sont pas à exclure. Nous ne savons pas en effet de quelle manière se positionne la pointe dans la monocouche en fonction de la tension appliquée (plus ou moins à l'intérieur de la monocouche?). De plus, serait-il possible d'exciter électroniquement ces dérivés azoïques lors de l'application de fortes tensions? Des effets aussi importants ne sont en effet jamais observés sur des SAMs d'alcanes thiols.

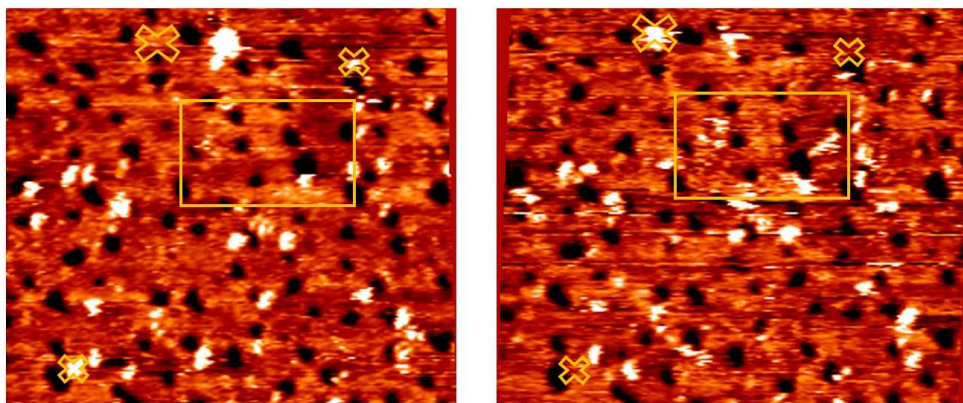


Figure 7.15 – Deux images STM successives d'une même zone imagée sans illumination : on peut remarquer l'évolution aléatoire de certaines zones marquées d'une croix ou encadrées - conditions environ $45 \times 55 \text{ nm}^2$, $I_t = 11 \text{ pA}$, $V_t = -1,3 \text{ V}$.

Sous illumination UV, nous avons pu constater une diminution générale du nombre de ces protubérances (figure 7.16). Néanmoins, une illumination UV entraîne a priori la conversion *trans*→*cis* et donc deux phénomènes conjugués : une diminution de la hauteur apparente (repliement du groupe azobenzène) et une modification de la conductivité (forme polaire *cis*). Les études réalisées par C-AFM par K. Smaali et al.¹⁹⁴ indiquent que la forme *cis* est plus conductrice que la forme *trans* ce qui est en opposition avec ce que nous observons (diminution générale du nombre des protubérances). Dans ce cas, cela signifierait que le STM est plus sensible à la variation de hauteur de la molécule entre les deux formes isomères (d'environ 5 Å d'après les études

de K. Smaali¹⁹⁴) plutôt qu'à la variation de conductivité. Mais, il est très difficile de conclure à une photo-isomérisation, l'effet observé pouvant être lié à une modification de l'état de la pointe ou à une désorganisation de la monocouche. De plus, étant donné la faible stabilité obtenue en imagerie, très peu d'expériences ont ainsi été réalisées. Il n'est donc pas possible de conclure sur la reproductibilité de cette observation. L'éclairage bleu pour tester la photo-réversibilité n'a pas été testé puisqu'il n'aurait pas permis de discriminer davantage l'effet de la photo-isomérisation, des modifications de hauteur apparente pouvant aussi exister sans illumination.

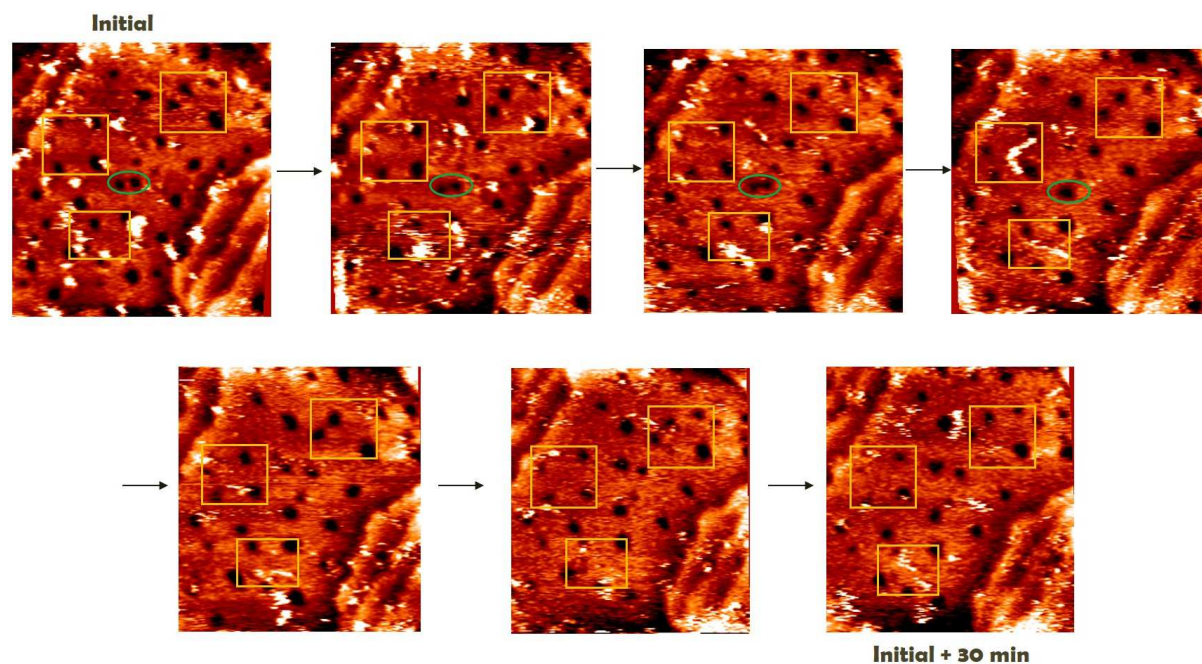


Figure 7.16 – Succession d'images STM prises sous illumination UV pendant une trentaine de minutes. Les encadrés servent notamment de repérage visuel pour observer la modification au cours du temps de certaines protubérances. Sur l'image finale on observe globalement moins de protubérances qu'à l'état initial mais on peut remarquer que certaines ont des évolutions aléatoires (disparaissent puis reviennent) - conditions environ $45 \times 45 \text{ nm}^2$, $I_t = 16 \text{ pA}$, $V_t = -1,2 \text{ V}$.

7.2.3 Conclusion

Bien qu'une réactivité sous illumination ait pu être démontrée via des mesures d'ensemble (de mouillage notamment), il est impossible de mettre en évidence un changement de conformation photo-induit à l'échelle de molécules individuelles. Ces études sont rendues d'autant plus difficiles qu'il existe des variations en cours d'imagerie même en l'absence d'illumination. Par ailleurs, les études en UV-Visible réalisées en solution laissent apparaître une irréversibilité partielle et semblent indiquer la création d'espèces supplémentaires, bien que celles-ci ne semblent pas avoir d'influence sur les mesures de mouillage (polarité, insertion dans la monocouche). La faible résolution moléculaire obtenue en STM peut être liée au manque de conductivité de la molécule ou encore par de faibles interactions moléculaires ne permettant pas une véritable auto-organisation.

Devant les doutes de dégradation partielle sous illumination et une résolution moléculaire médiocre, nous avons donc décidé d'étudier un autre système azoïque : l'azobenzène sur chaîne aliphatique ou « azo thiolé ».

7.3. SAMs d'azoc3

7.3.1 Etude structurale et sous illumination de SAMs pures

Imagerie STM

Il faut savoir que l'obtention de la résolution moléculaire n'a été possible qu'à l'interface liquide-solide dans le tétradécane ou phényloctane indifféremment. La majorité des études a d'abord débuté à l'air, sans donner de résolution mais dès l'ajout de la goutte de liquide, le réseau moléculaire devient apparent. Dans le cas de simples alcanes thiols (type dodecanethiols), cette sensibilité semble moins marquée. Ainsi, contrairement au cas des azbts précédemment décrits, quelle que soit la durée de l'incubation, l'imagerie STM dévoile un réseau moléculaire plutôt bien organisé où la majorité de la surface adopte une structure en bandes (figure 7.17). Cette structure avait pu être observée auparavant par Mannsfeld pour le composé azoc6 commercial²⁸². Une structure légèrement différente mais dont l'espacement intermoléculaire reste du même ordre de grandeur avait été observée par Jung sur ce même composé²⁷⁰. En plus de cette structure en bandes caractéristique de ces entités, il est possible de remarquer la présence d'un autre domaine qui présente un contraste uniforme sur toutes les molécules. Ainsi, ce type de structure peut donner l'impression d'un réseau hexagonal à la manière des alcanes thiols où l'espace entre molécules est d'environ 5 à 6 Å (figure 7.18).

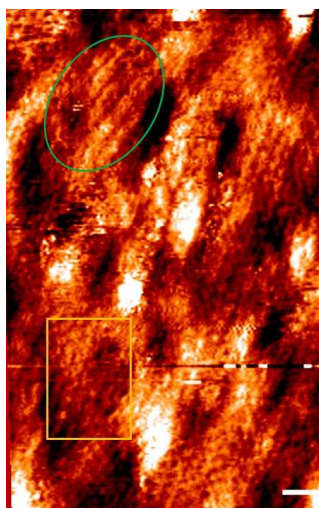


Figure 7.17 – Structures caractéristiques des SAMs formées par l'azoc3 : on distingue des structures en bandes à double contraste (ovale vert) ou à contraste identique (rectangle jaune) - conditions : environ $25 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 9 \text{ pA}$, $V_t = -0,7 \text{ V}$.

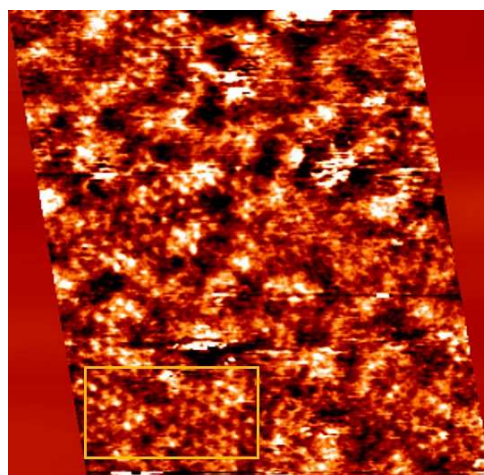


Figure 7.18 – L'encadré présente une zone de contraste identique où l'apparence est assez proche d'un réseau hexagonal - conditions : environ $20 \times 25 \text{ nm}^2$, $I_t = 21 \text{ pA}$, $V_t = +1,1 \text{ V}$.

Les domaines formés sont généralement assez petits même pour des incubations allant jusqu'à deux jours. De telles observations avaient déjà été mentionnées par Caldwell sur un azoc11²⁷⁴. Ceci avait conduit à l'introduction du « bundle model » expliquant que ce type d'entités devait interagir fortement entre elles et adopter différentes inclinaisons pour mener à la formation de réseau de paramètre de maille similaire à celui des alcanes thiols (dans leur cas observation d'un réseau hexagonal de distance 4, 5 Å). Finalement, les aromatiques thiolés forment également le même type de structures, à la fois permises par les interactions entre groupements aromatiques, mais dont la distance entre molécules est surtout liée à l'adsorption des atomes de

282. S.C.B. MANNSFELD et al. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2255–2260, 2002.

270. U. JUNG et al. *Langmuir*, **26**, 13913–13923, 2010.

274. W.B. CALDWELL et al. *J.A.C.S.*, **117**, 6071–6082, 1995.

soufres sur l'or. En règle générale, la taille des domaines formés peut, à la fois, être influencée par les différentes orientations adoptées par les molécules voisines mais aussi par la qualité de la surface d'or sous-jacente (taille des terrasses).

Etant donné que le réseau à contraste identique ressemble au réseau hexagonal des alcanes thiols, et la structure en bandes est proche de la sur-structure $c(4 \times 2)$ des alcanes thiols qui peut apparaître sous différents contrastes (paragraphe « SAMs - phases de couverture complète, sur-structure $c(4 \times 2)$ » 2.1.2, page 43), nous avons douté de la nature des molécules assemblées. Des mesures d'XPS ayant donné une quantité d'atomes d'azote cohérente par rapport au nombre d'atomes de soufre et de carbone (azoc3 et azoc12), nous en avons donc déduit qu'il s'agissaient bien des structures formées par le dérivé azo thiolé.

Après l'incubation et avant chaque expérience, l'échantillon est rincé plusieurs fois à l'éthanol absolu et plus longuement que pour les alcanes thiols afin de nettoyer les molécules non chimisorbées et éviter la présence d'agrégats éventuels. Néanmoins on peut remarquer qu'en règle générale, il reste toujours des protubérances correspondant probablement à plusieurs molécules agrégées par les interactions $\pi - \pi$. Ces zones particulières ont d'ailleurs une tendance, au moins pour certaines d'entre elles, à modifier leur apparence ou leur hauteur apparente, suite aux passages de la pointe. Indépendamment du sens de balayage, leur hauteur augmente ou diminue aléatoirement. Le rinçage semble d'ailleurs assez important, puisqu'il a pu être remarqué dans certains cas une présence beaucoup plus importante de ces zones de « hauteur variable ». Ce type d'observations est très rare dans le cas de SAMs formées par des thiols de type dodécathiols.

Compte tenu de ces caractérisations STM, une molécule occupe ainsi une surface d'environ 25 à 30 Å², ce qui est inférieur à l'espace généralement admis pour permettre une isomérisation *trans*→*cis* (environ 40 Å²). Des mesures d'illumination in-situ n'ont d'ailleurs montré aucune modification de la monocouche.

- * Même si cet effet n'a été observé qu'une seule fois, une détérioration ou une désorganisation de la monocouche auto-assemblée a pu être observée après une séquence d'illumination UV conjuguée à un balayage en double résolution, et environ 4 fois plus lent que dans les conditions habituelles d'imagerie. Il est donc difficile de conclure sur l'origine exacte de cet effet (effet photo-induit ou effet mécanique de la pointe) mais ceci tend à montrer qu'une imagerie STM est peut être une technique un peu intrusive ce qui semble confirmé par des dégradations effectives observées avec l'azoc12 lors d'une imagerie à une tension un peu plus élevée que d'habitude (1,5 V contre 1,1 V en moyenne) (voir figure 7.32).

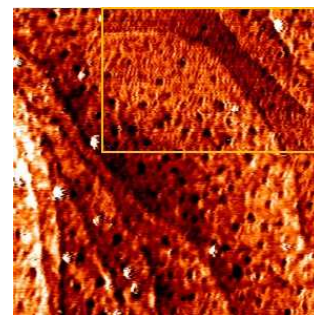


Figure 7.19 — Après imagerie lente sur la zone haute de l'image (encadré jaune), on peut remarquer que le passage de la pointe sur cette zone n'est plus régulé de la même manière que le reste (présence de nombreuses oscillations) - conditions $170 \times 170 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_t = -0,9 \text{ V}$.

Incubation *cis*

Par ailleurs, il peut être intéressant de voir l'organisation de molécules sous la forme isomère *cis*, notamment pour comparer au cas précédemment décrit que l'on peut appeler incubation *trans*. Cette méthode consiste à illuminer préalablement en UV, la solution dans laquelle est immergé l'échantillon pour qu'a priori, la totalité des molécules soient dans leur forme *cis*. L'éclairement est ensuite conservé le temps de l'incubation (typiquement une douzaine d'heures). Lors du rinçage de l'échantillon, toutes les précautions par rapport à la lumière environnante sont prises. Mais l'échantillon voit nécessairement la lumière naturelle (sans néons) au minimum 5 minutes le temps du séchage sous flux d'azote après rinçage, puis la lumière nécessaire à l'approche grossière visuelle au STM.

Les monocouches formées semblent en moyenne, et de manière subjective, un peu plus difficiles à imager que les SAMs formées sans éclairement préalable. Néanmoins, on sait que ce type d'appréciation est toujours délicat car l'imagerie dépend directement de l'apex de la pointe non reproductible d'une expérience à l'autre.

En tous cas, il est possible d'observer des zones bien organisées mais dont les structures formées sont identiques à celles observées précédemment suite à une incubation « classique » (figure 7.20). Ces zones semblant être majoritaires en surface, il est justifié de se demander si uniquement la forme *trans* s'adsorbe en surface. Ce constat peut d'ailleurs être rapproché des études menées par Gahl sur des SAMs d'azos *c6* terminés par un fluor. En spectroscopie UV/Visible par réflexion, le même signal spectral est observé pour leurs incubations en forme *trans* et *cis* sur or monocristallin sur mica²⁸⁵.

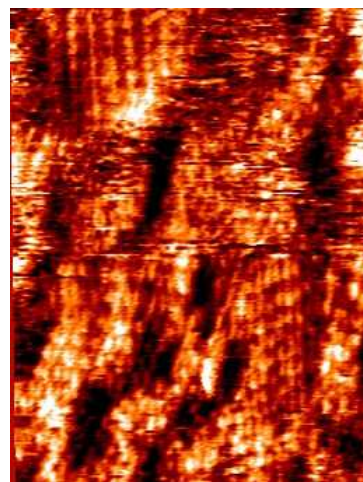
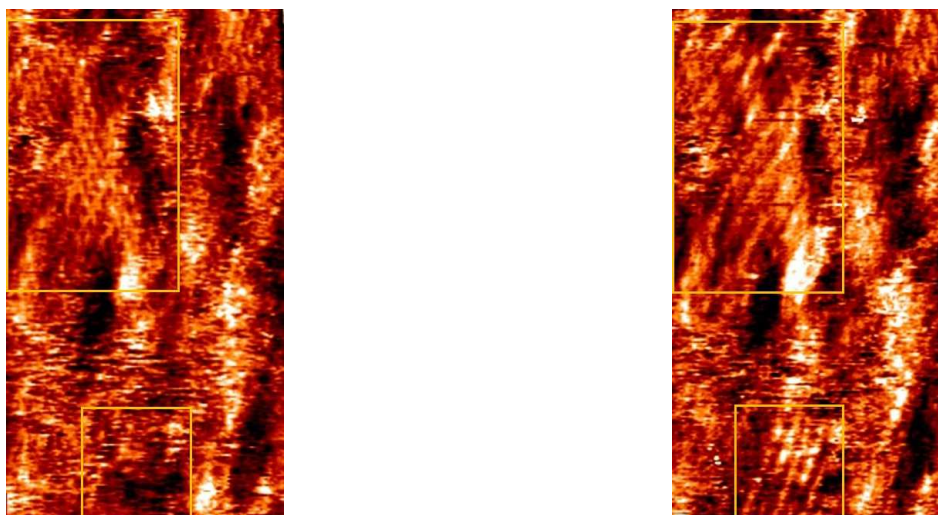


Figure 7.20 — Aspect général d'une zone organisée d'une incubation en forme *cis* - Conditions : $18 \times 23 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_t = -1, 1 \text{ V}$.

Un de ces échantillons a montré un contraste différent en imagerie double tension (voir figure 7.21). On peut alors remarquer que la structure en bandes est en réalité l'apparence d'une molécule sur deux du réseau possédant la même maille unité mais dont chacune des molécule apparaît avec un contraste identique. Il faut noter que des évolutions du réseau à double contraste vers le réseau à contraste identique ont pu être observées uniquement dans ce sens au cours de l'imagerie STM. Les études réalisées par Mannsfeld sur l'azoc6 mentionnent également une transition d'un domaine vers l'autre mais dans le sens opposé à nous. De petites variations expérimentales peuvent ainsi très probablement expliquer ces observations. Cet effet en double tension n'est pas à associer avec la forme *cis* de l'échantillon puisqu'il a été observé plus d'une heure après le début de l'imagerie STM. Ce contraste est peut-être lié à une adsorption sur des sites différents de l'or associée à une orientation différente des molécules constituant le réseau (de la manière que pour la structure $c(4 \times 2)$ pour les alcanes thiols). Le passage successif de la pointe induirait alors une réorganisation des molécules imagées.

De nouveau l'organisation en surface est plutôt avérée mais aucune signature de photo-isomérisation n'est observée à l'échelle moléculaire.



(a) Sens aller : pour $V_t = -0,7\text{V}$, toutes les molécules sont imagées.

(b) Sens retour : pour $V_t = -1,2\text{V}$, une molécule sur deux semble imagée.

Figure 7.21 – Apparition d'un contraste différent d'un même domaine sous des conditions de tensions différentes (images acquises simultanément) - conditions : environ $18 \times 35 \text{ nm}^2$, $I_t = 9 \text{ pA}$.

Mouillage

Pour avoir une vision plus globale du comportement de nos monocouches, nous avons décidé de réaliser des mesures de mouillage sous cycles d'illumination, sur or monocristallin $\text{Au} \langle 111 \rangle$, pour des incubations *trans* et *cis*. Le graphe ci-dessous représente deux séries d'expériences réalisées à plusieurs mois d'intervalles sur deux évaporations d'or sur mica différentes. On remarque d'ailleurs que les angles de contact de départ sont différents alors que les conditions de préparation des monocouches sont absolument identiques. Les deux formes *trans* ont malgré tout des angles de contact initiaux assez proches ($95 \pm 2^\circ \text{C}$ et $99 \pm 2^\circ \text{C}$) mais ce sont les formes *cis* qui présentent le plus de variations ($92 \pm 2^\circ \text{C}$ et $103 \pm 2^\circ \text{C}$). Cette différence d'angle de contact initial peut être liée à plusieurs facteurs expérimentaux comme la pureté de l'eau déposée pour sonder les monocouches ou encore la qualité de l'or utilisé (plus ou moins de défauts de surface).

Par contre, on peut remarquer que les angles de contact des états initiaux *trans* et *cis* sont également inversés entre les deux séries. Pour la série 1, la monocouche *trans* est légèrement plus hydrophile (d'environ 3 à 4 degrés) que la forme *cis*, et l'inverse est observé à la série 2.

Ces légères différences pourraient être simplement expliquées par l'utilisation d'échantillons de départ différents si l'on part du principe qu'il n'y a aucune différence entre les deux formes une fois assemblées en surface. En effet, il est envisageable que seulement une des deux formes isomères puisse s'assembler en surface. D'ailleurs, Gahl et al n'ont vu aucune différence entre une SAM réalisée par incubation en forme *trans* et en forme *cis*.

Mais, si l'on part du principe qu'il existe bien une différence d'état entre ces deux types d'incubations, cet effet pourrait être mis en parallèle du ressenti observé lors de l'imagerie STM et être le signe d'un désordre plus grand dans le cas des SAMs d'azos isomérisés en forme *cis* ; la rugosité du substrat pouvant amplifier le comportement hydrophobe de la SAM formée.

Pour rappel, pour les mesures sous illumination, les monocouches issues d'incubations *trans* subissent d'abord une illumination UV et devraient donc voir leur angle de contact diminuer avec l'apparition vers la forme *cis* plus hydrophile (0,5 cycle d'illumination). Puis, la surface subit une illumination bleue (1 cycle), etc... Les monocouches issues d'incubations *cis* voient strictement l'opposé : elles subissent d'abord une illumination bleue pour devenir a priori, un peu plus hydrophobes (forme *trans*). Elles subissent ensuite une illumination UV pour revenir à leur état initial (1 cycle), et ainsi de suite. Théoriquement, nous devrions donc voir des variations

opposées pour ces deux types d'incubations.

On peut donc voir sur les courbes ci-dessous, qu'il n'y a aucun changement reproductible sous illumination. De plus, a priori, l'angle de contact initial d'une forme *cis* devrait correspondre à l'angle de contact d'une incubation *trans* + illumination UV; ce qui n'est pas le cas ici. Des variations sont observées mais ne peuvent pas être associées à une photo-isomérisation. Il faut tout de même noter que ce comportement est différent d'une monocouche auto-assemblée d'alcanes thiols non fonctionnalisés où l'angle de contact décroît de façon purement monotone au cours du temps, par détérioration probable de la monocouche : contact avec l'air, ou de traces d'humidité résiduelle... On comprend donc que ce type de mesures peut avoir des conséquences sur les propriétés de la SAM surtout à l'échelle de 8 heures passées au contact avec l'air, à la suite de deux cycles d'illumination subits, ainsi que de nombreux dépôts de goutte d'eau. Les dépôts ne sont pas réalisés au même endroit d'une série de mesures à l'autre mais des traces résiduelles d'humidité peuvent probablement exister et diffuser à proximité des zones sondées. Malgré cela, les résultats sur l'azbt montrent que ces mesures restent efficaces pour sonder une réactivité sous illumination.

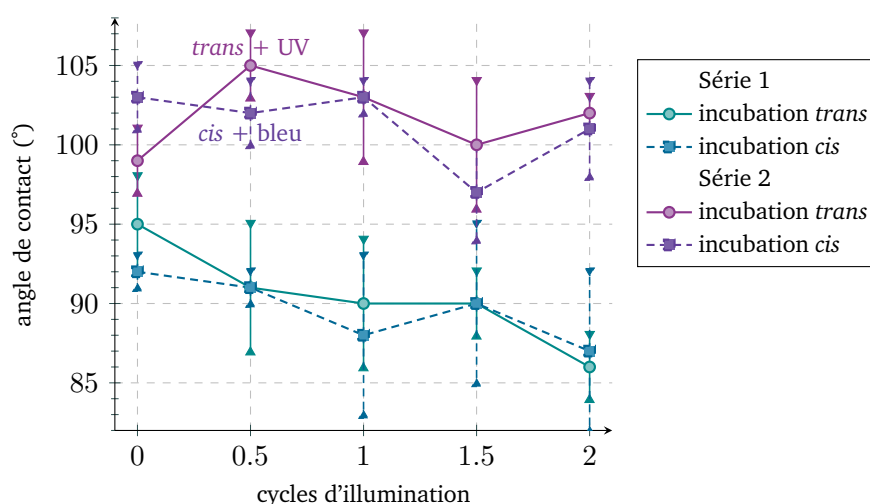


Figure 7.22 – Evolution de l'angle de contact pour une SAM d'azoc3 sur Au<111> en fonction des cycles d'illumination, pour deux séries réalisées sur deux évaporations d'or différentes.

7.3.2 Augmentation de l'espacement inter-moléculaire

Les mesures conjuguées de STM et de mouillage sous illumination ne mettent donc en évidence aucun mouvement de photo-isomérisation pour les SAMs pures précédemment présentées. Le volume libre autour de chaque molécule étant a priori inférieur au volume nécessaire pour permettre une photo-isomérisation. Nous avons donc cherché à apporter plus d'espace autour de chaque molécule, en les diluant en surface avec des alcanes thiols dans un premier temps (SAMs mixtes), puis en utilisant des disulfures asymétriques dans un second temps.

SAMs mixtes

Nous avons réalisé des SAMs mixtes à l'aide de deux dilueurs thiolés de longueurs différentes : un propanethiol ($SH - C_3$) et un pentanethiol ($SH - C_5$) ont ainsi été utilisés.

* assemblage du pentanethiol :

La SAM formée est assez facile à imager et présente à la fois des réseaux hexagonaux caractéristiques des alcanes thiols ainsi qu'une sur-structure assimilable à la $c(4 \times 2)$ déjà présentée (figure 7.24). Celle-ci présente d'ailleurs un contraste double (certains points sont plus visibles que d'autres). En cours d'imagerie, il peut être remarqué un changement d'apparence

du domaine avec le sens de montée ou descente de la pointe (figure 7.23).

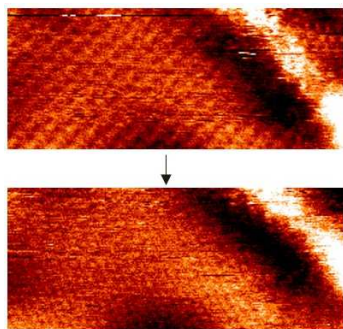


Figure 7.23 — Transition entre sens descente et montée - conditions : $16 \times 7 \text{ nm}^2$, $I_t = 25 \text{ pA}$, $V_t = -0,7 \text{ V}$.

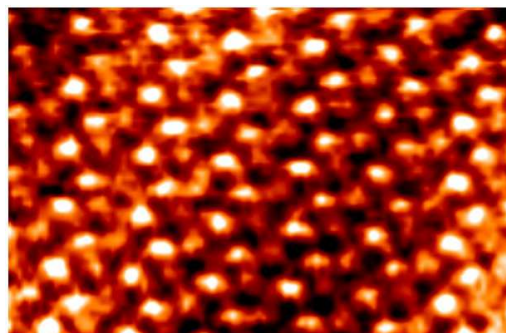


Figure 7.24 — Sur-structure du pentanethiol - conditions : environ $4 \times 6 \text{ nm}^2$, $I_t = 25 \text{ pA}$, $V_t = -0,7 \text{ V}$.

Etude STM

1. propanethiol

Des mélanges en solution en rapport en moles 50/50 et 80/20 n'ont pas permis d'obtenir une résolution moléculaire avec le propanethiol (figure 7.25). L'imagerie est plutôt instable, avec isolation de « points » plus hauts, probablement liés à la présence d'azoc3 parmi la SAM de propanethiol. Néanmoins, ces derniers forment assez difficilement des SAMs bien organisées et sont donc, en général, assez difficilement imageables.

La différence importante de longueur entre les deux espèces moléculaires en présence (bien supérieure au nm) peut également expliquer que les SAMs obtenues en mélange en solution soient difficilement imageables si les deux espèces se diluent en surface. Aucune expérience d'illumination in-situ n'a été réalisée devant les difficultés d'interprétation rencontrées. Ceci nous a également conduit à changer d'unité de dilution. Le pentanethiol diffère également d'au moins un nanomètre avec l'azoc3 mais il est plus reconnu pour former des systèmes auto-assemblés que le propanethiol.

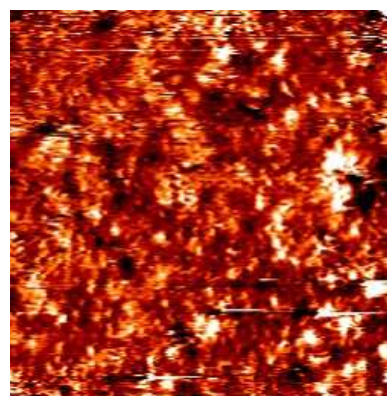


Figure 7.25 — Aspect général d'une SAM mixte réalisée en mélange 50/50 avec du propanethiol, aucune résolution n'est obtenue - conditions : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = +1,4 \text{ V}$.

2. pentanethiol

Dans le cas de SAMs mixtes avec le pentanethiol, selon les rapports en solution nous obtenons plus ou moins la résolution moléculaire : apparence désordonnée dans un rapport équimolaire (figure 7.26), et ordonnée dans le cas 80/20 (Pentanethiol/Azo)(figure 7.27). D'ailleurs sur cet échantillon, la majorité du temps, nous imageons plutôt des réseaux très bien définis et très stables (figure 7.27). Il est ici fort probable que seulement les domaines formés par le pentanethiol soient imagés. La facilité d'imagerie et la présence assez courante d'un réseau hexagonal vont dans ce sens. Une illumination in-situ a été réalisée sur ce dernier cas, mais n'a donné lieu à aucune évolution de la monocouche.

Etant données les difficultés d'interprétation, il est assez difficile de conclure quant à la répartition des espèces en surface. Les problèmes majeurs sont le manque de contraste électronique malgré la grande différence de longueur entre les deux espèces, et la similitude des réseaux formés.

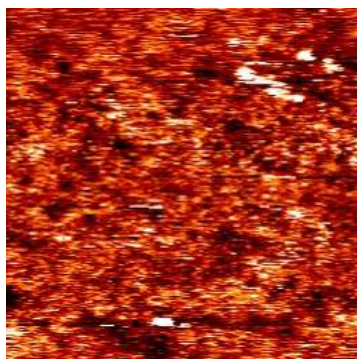


Figure 7.26 – Aspect général d'une SAM réalisée en mélange avec du pentanethiol dans les rapports 50/50 : aucune zone ne permet d'obtenir la résolution moléculaire - conditions : $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I_t = 11 \text{ pA}$, $V_t = +1\text{V}$.

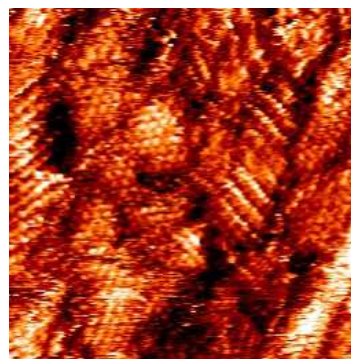


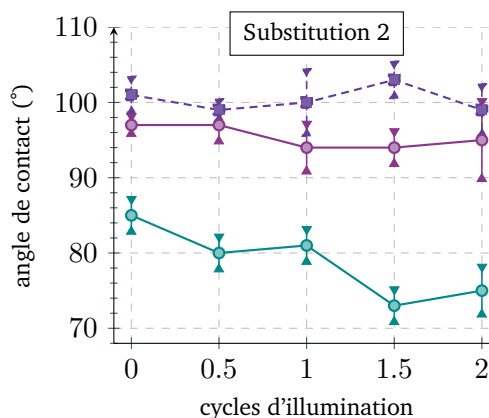
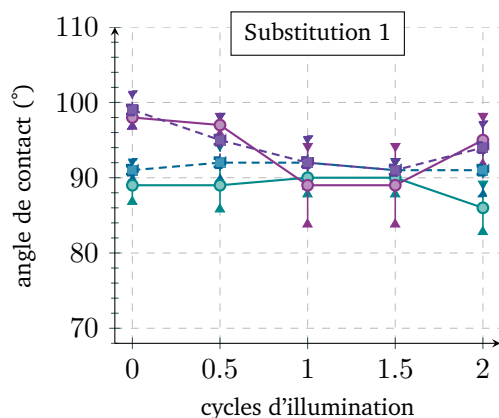
Figure 7.27 – Zones organisées en surface d'une SAM 80/20 (Pentanethiol/Azo) : on distingue très probablement les domaines organisés du pentanethiol - conditions : environ $25 \times 25 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_t = +1,3 \text{ V}$.

Mouillage

Nous avons choisi ici de conserver le pentanethiol comme entité de dilution pour l'étude de l'évolution de l'angle de contact sous illumination sur SAMs mixtes.

De nouveau, deux séries ont été réalisées à quelques mois d'intervalle. Ainsi que le montrent les graphes ci-dessous, aucune variation reproductible n'est observée pour la majorité des SAMs étudiées. Seules les séries réalisées en co-adsorption en solution semblent montrer une évolution avec l'illumination même si celle-ci reste faible et dans les barres d'erreur de mesures. Etant données les différences minimales constatées, il est difficile de conclure sur la mise en évidence d'une photo-isomérisation.

Il faut noter que l'échantillon d'or de la série 2 réalisé par co-adsorption présente une apparence « pailletée », suite au flammage qui a fait apparaître de nombreux cratères en surface (problème évoqué au chapitre « STM - préparation » partie 3.2.3, page 73). Ceci indique que lors de cette mesure d'ensemble, nous avons sondé de nombreuses zones de rugosité importante ce qui implique des désordres au niveau de la monocouche. Il est possible que ce faible effet observé sous illumination soit lié à des molécules présentes aux défauts de surface possédant par conséquent plus de volume libre. Si l'on se souvient des mesures de Jung en photo-émission, il avait montré, sur cette molécule en SAM pure, de très faibles variations sous illumination (inférieur à 1%) attribuées aux molécules présentes aux défauts de surface²⁷¹.



271. N. HEINEMANN et al. *Chem. Phys.*, **402**, 22–28, 2012.

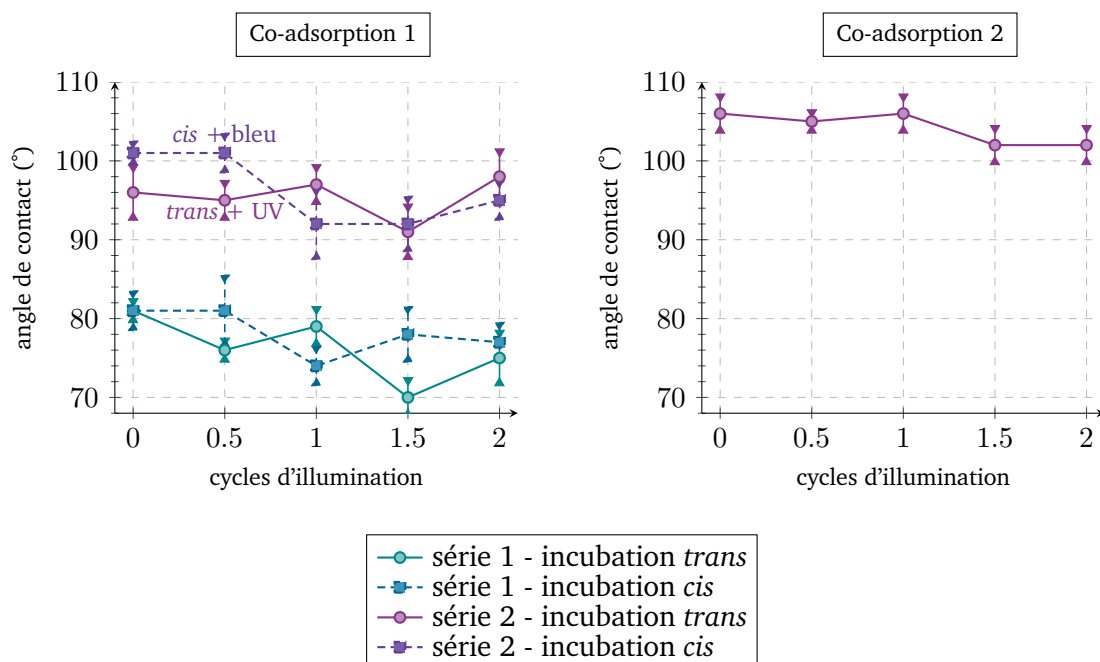


Figure 7.28 – Evolution de l'angle de contact sous illumination pour différentes SAMs mixtes réalisées avec l'azoc3 sur Au<111>.

Conditions de préparation :

- substitution 1 : 1H30 Azoc3 puis 30 minutes SH – C₅ (séries 1 et 2) ;
- substitution 2 : 30 minutes SH – C₅ puis 1H30 Azoc3 ;
- co-adsorption 1 : 2H 20 : 80/Azoc3 : SH – C₅ (série 1) et 30 : 70/Azoc3 : SH – C₅ (série 2) - rapport en moles ;
- co-adsorption 2 : 2H 70 : 30/Azoc3 : SH – C₅ (série 2) - rapport en moles.

Disulfures asymétriques

Devant les difficultés précédemment rencontrées pour diluer efficacement les entités azobenzènes en surface, nous nous sommes tournés vers l'utilisation de disulfures asymétriques même si l'on sait que lorsque les deux espèces en présence sont très différentes, une ségrégation de phase peut également avoir lieu. Nous avons d'ailleurs été amenés à optimiser les conditions de préparation de ces couches en jouant à la fois sur le temps d'incubation et les concentrations utilisées pour essayer d'obtenir une imagerie correcte.

Entre les deux espèces en présence (SH – C6 et azoC3) nous avons de nouveau près d'un nanomètre de longueur physique de différence ce qui implique naturellement des conditions très difficiles pour le STM préférant des régulations de l'ordre de quelques angströms au maximum. D'une manière générale, tous les échantillons présentent à la fois des zones désorganisées et organisées et restent donc très difficiles à imager. Ainsi, les zones non organisées pourraient correspondre à des zones de mélange des deux espèces, alors que les zones où nous obtenons une résolution moléculaire sont plutôt le signe d'une seule espèce en présence. Il est par contre de nouveau assez difficile de savoir sur quelle espèce nous nous situons : azoc3 ou hexanethiol.

Aucune évolution reproductible sous illumination en cours d'imagerie STM n'a pu être observée, de toute façon ces SAMs sont trop peu maîtrisables sous la pointe pour espérer mettre en évidence une modification de hauteur apparente reproductible. Des mesures d'angles de contact sur Au<111> en incubation *trans* ou *cis* ont simplement mis en évidence une diminution de l'angle de contact, ce qui laisse supposer que la monocouche s'est dégradée.

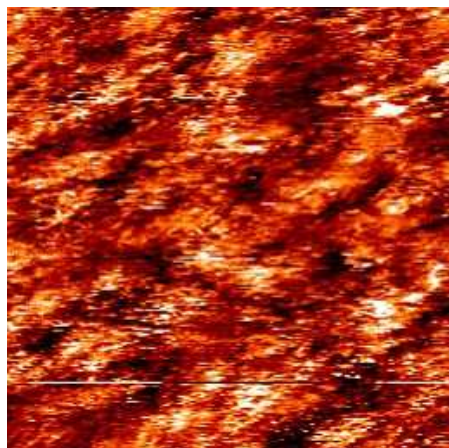


Figure 7.29 – Aspect général d'une SAM formée par des disulfures - conditions : 25×25 , $I_t = 8$ pA, $V_t = -1$ V.

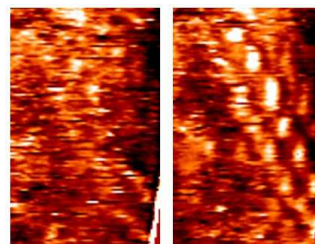
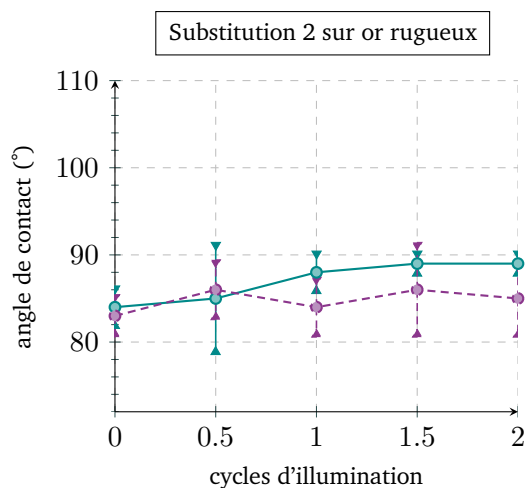
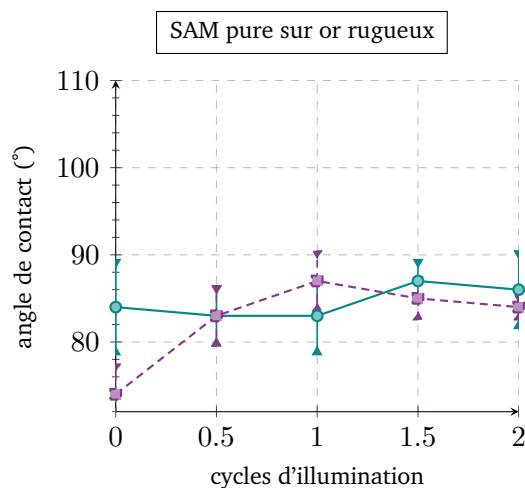


Figure 7.30 – Détail en double tension : aux plus hautes tensions, certaines molécules deviennent visibles. Cet effet n'a pas été spécialement observé sur des SAMs d'alcane thiols en C12 (dodecanethiol) mais pourrait être rapproché du comportement déjà observé sur les azos thiolés (paragraphe 7.3.1) - conditions : environ 4×7 nm², $I_t = 15$ pA, $V_{t,g} = -0,5$ V et $V_{t,d} = -0,9$ V.

7.3.3 Modification de la nature du substrat

Devant ces échecs de contrôle de répartition en surface, nous avons décidé d'apporter plus d'espace entre chaque entité à l'aide d'un substrat rugueux, même si dans ce cas, aucune imagerie STM n'est possible. Seules des mesures de mouillage ont été réalisées sur de l'or « rugueux » polycristallin déposé sur PET. Deux incubations *cis* en SAM mixte semblent montrer de légères « modulations » de l'angle de contact selon les cycles d'illumination, cependant ces variations sont comprises dans les barres d'erreur.



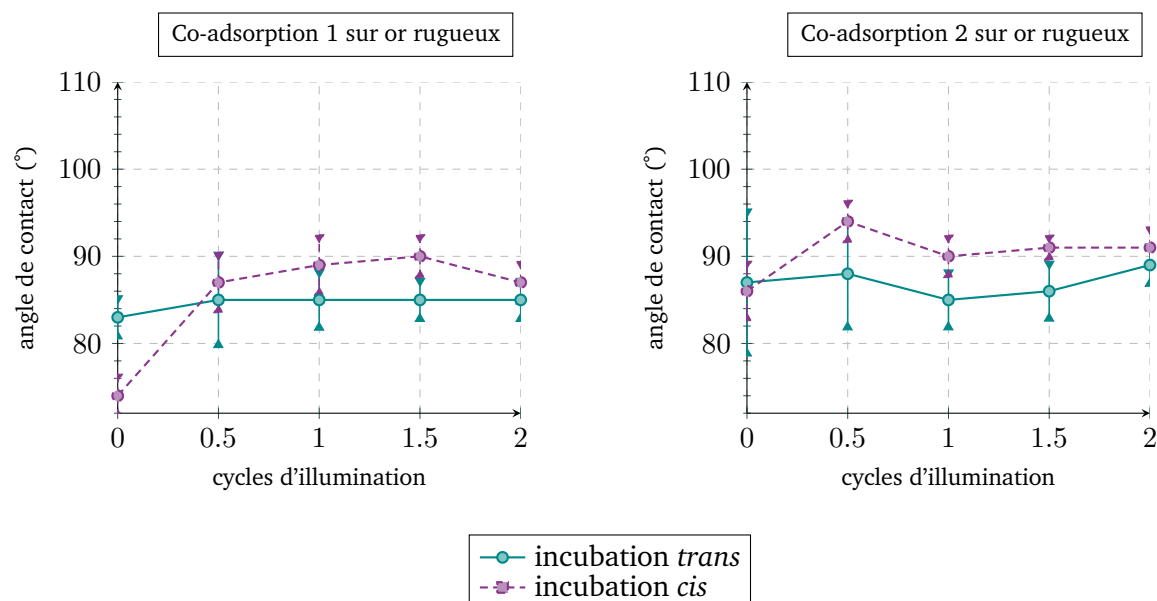


Figure 7.31 – Evolution de l'angle de contact sous illumination de SAM pure et SAMs mixtes de l'azoc3 sur or polycristallin « rugueux » (or sur PET).

7.3.4 Conclusion

Tous les résultats précédents n'ont pas permis de mettre en évidence une activité au moins maîtrisable ou évidente de ce système d'azobenzène greffé à une courte chaîne aliphatique. Nous pensons donc qu'il existe un fort couplage électronique entre la surface d'or et les entités azobenzènes qui implique une perte de la photo-réactivité. Pourtant, Jung avait démontré une activité de ce composé sur courte chaîne en SAM mixte avec du butanethiol par SPR en milieu liquide dans l'éthanol²⁷⁰ et en SAM pure sur substrats nanos-structurés³⁰⁰.

Malgré les différents tests réalisés, sauf cas exceptionnel (co-adsorption 2), nous n'avons pu observer de modifications notables sous illumination. En plus de la problématique du couplage photochrome-surface, il est légitime de soulever la question de la sensibilité du mouillage :

- dans le cas des SAMs pures : l'azobenzène est surmonté d'une chaîne aliphatique terminale. Aussi, seulement des groupements pendants hydrophobes (CH_2/CH_3) sont sondés par la goutte d'eau quelle que soit la forme adoptée par le photo-isomère ;
- dans le cas des SAMs mixtes : la goutte d'eau sonde à la fois des alcanes thiols et des azobenzènes, entités hydrophobes.

Ainsi, si une légère photo-isomérisation avait lieu, pourrions-nous la mettre en évidence ? Enfin, l'imagerie STM est en règle générale très difficile sur les SAMs mixtes ici réalisées, et, en regard de la dégradation déjà mise en évidence, on peut également se demander si cette technique n'est pas trop invasive pour induire une détérioration de la monocouche.

Pour vérifier néanmoins l'hypothèse du découplage avec la surface, nous avons essayé de l'optimiser en modifiant la longueur de la chaîne sous le groupement azobenzène. En effet, nous savons que la proximité d'une surface métallique entraîne une modification de la relaxation des états excités.

300. M. MÜLLER et al. *Langmuir*, **29**, 10693–10699, 2013.

7.4. Augmentation de la distance à la surface

7.4.1 Azoc12

Etude STM

Dans un premier temps, nous avons utilisé une longue chaîne aliphatique de 12 carbones sous le groupement azobenzène. Bien que le dodécane-thiol soit reconnu pour former des SAMs organisées et faciles à imager, aucune organisation du composé azoc12 ne peut être mise en évidence en STM. Deux raisons peuvent de nouveau expliquer cet effet : soit une organisation non effective, soit une très faible conductivité. Des mesures de PM-IRRAS indiquent, par la position en énergie des vibrations symétriques et anti-symétriques des groupements CH_2 , une organisation a priori meilleure que celle formée par l'entité azoc3. Il s'agit donc ici d'un problème de conductivité lié à la longueur de la molécule qui possède une hauteur totale d'environ 3 nanomètres. Elle n'a donc pas été imageable en microscopie à effet tunnel même en condition de SAMs mixtes avec des dodécane-thiols ($SH - C_{12}$). Ainsi, seules de grandes zones « chahutées » sont visibles, ou alors, seuls les domaines du dodécane-thiols sont résolus (cas d'une SAM par substitution - dodécane-thiols puis Azoc12). Il est à noter qu'une évolution de la monocouche a pu être observée après imagerie à tension assez importante (1,6V) (figure 7.32).

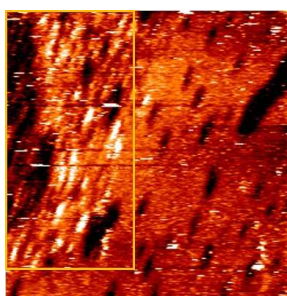


Figure 7.32 – SAM pure d'azoc12 : on peut voir à gauche la dégradation issue d'une précédente imagerie à 1,6V (encadré jaune) - conditions : $65 \times 65 \text{ nm}^2$, $I_t = 16 \text{ pA}$, $V_t = -0,6 \text{ V}$.

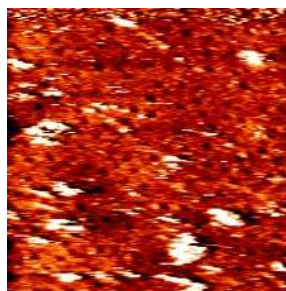


Figure 7.33 – Aspect général d'une SAM mixte réalisée en substitution (Azoc12 puis dodécane-thiols) : on ne distingue que de très larges zones de protubérances - conditions : $95 \times 95 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_t = +1,1 \text{ V}$.

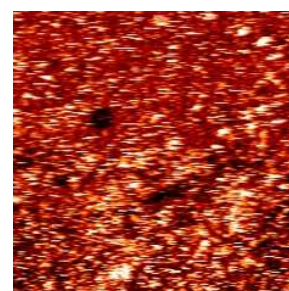


Figure 7.34 – SAMs mixte par substitution (dodécane-thiols puis Azoc12) - Zone sans résolution moléculaire - conditions : $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 9 \text{ pA}$, $V_t = +0,7 \text{ V}$.

SAMs pures et mesures d'ensemble

Mouillage

Des études de mouillage réalisées conjointement sur de l'or monocristallin, $\text{Au}\langle 111 \rangle$, et polycristallin, or sur chrome, semblent mettre en évidence un problème de gêne stérique puisqu'une photo-réactivité n'a été observée que dans le cas d'adsorption sur le substrat polycristallin. Ces variations restent faibles, à peine supérieures aux incertitudes de mesure mais semblent indiquer que la longue chaîne aliphatique est suffisante pour découpler au moins partiellement l'entité photo-active de la surface d'or (figure 7.35).

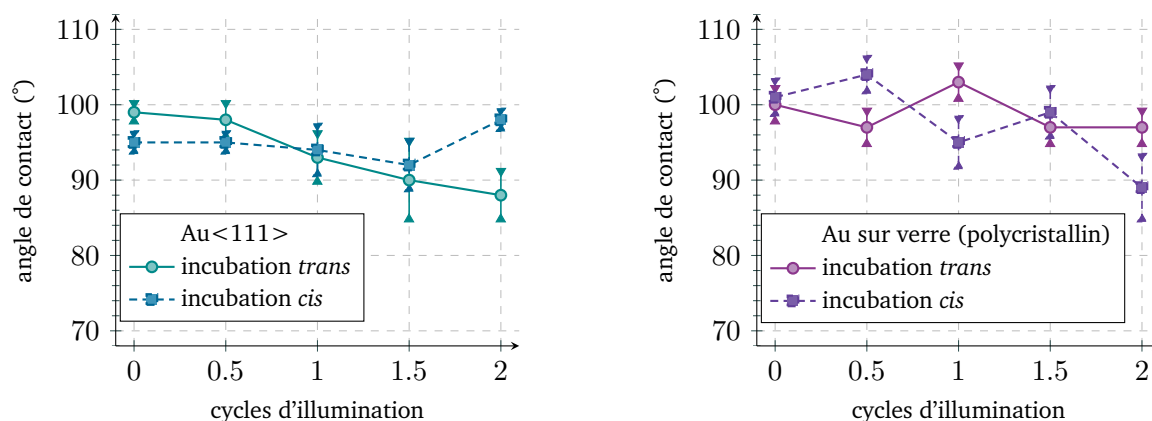


Figure 7.35 – Angle de contact sous illumination d'une SAM pure d'azoc12 sur Au<111> et Au sur verre.

Résonance Plasmon de Surface

Nous avons réalisé des mesures SPR avec A-D. Vu, doctorant dans l'équipe de Y. Lassailly et J. Peretti du laboratoire PMC de l'école Polytechnique, sur des SAMs pures d'azoc12 sur or semi-transparent (50 nm d'or évaporés sur verre).

Dès l'allumage de la lumière Ultra-Violette (laser à 375 nm, pour une puissance d'environ $1\text{mW}/\text{cm}^2$), une décroissance pouvant être ajustée par une courbe exponentielle est systématiquement visible. Aucune variation n'est observée sur une SAM témoin de dodécane-thiols si ce n'est une légère dérive thermique supplémentaire. Cette décroissance peut être le signe d'une dégradation de la monocouche sous illumination car aucun retour n'est observé pour un éclairage sous lumière bleue (470 nm). Les ajustements réalisés sur ces décroissances pour différentes monocouches indiquent de fortes variations du temps caractéristique (entre 10 et 100 secondes) et l'importance du « décrochage » observé sous illumination varie d'un échantillon à l'autre. Cette différence de comportement est peut-être liée à une focalisation plus ou moins importante de la lumière UV sur la zone de l'échantillon sondée par le faisceau IR. Une dégradation de ces systèmes est également mentionnée par un autre groupe²⁷⁶, et il semble que les réponses soient beaucoup moins efficaces à l'air que dans un solvant^{288,289}.

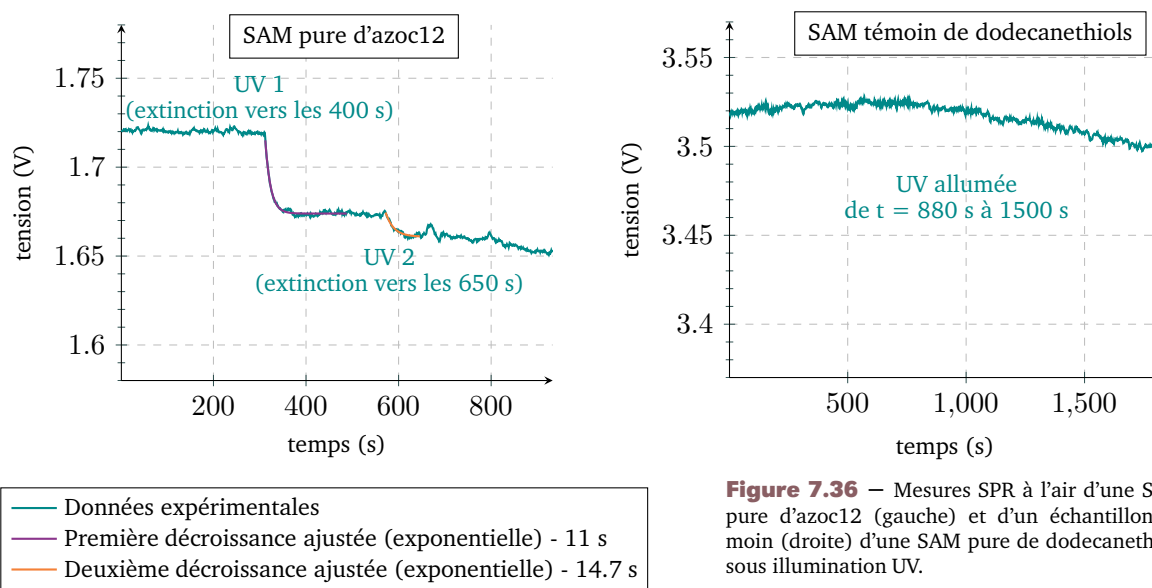


Figure 7.36 – Mesures SPR à l'air d'une SAM pure d'azoc12 (gauche) et d'un échantillon témoin (droite) d'une SAM pure de dodécane-thiols sous illumination UV.

276. S.D. EVANS et al. *Langmuir*, **14**, 6436–6440, 2008.

288. K. TAMADA et al. *Langmuir*, **18**, 5239–5246, 2002.

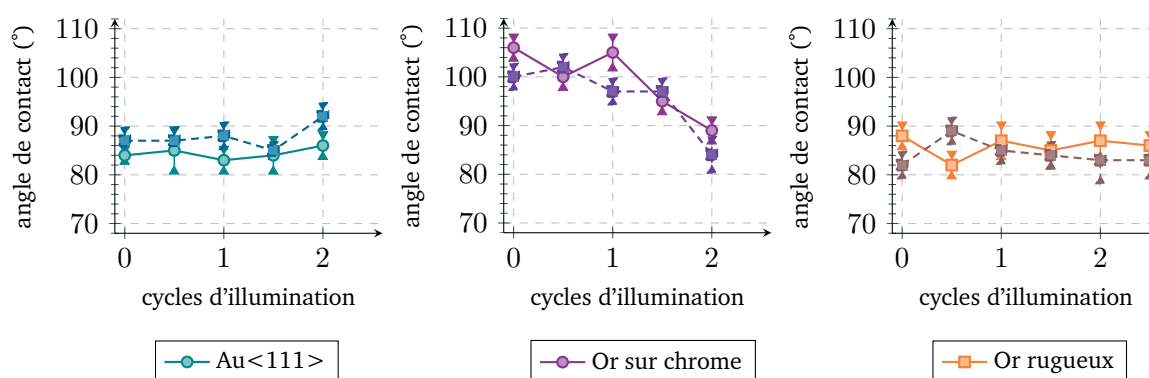
289. K. TAMADA et al. *Langmuir*, **19**, 2306–2312, 2003.

SAMs mixtes et mouillage

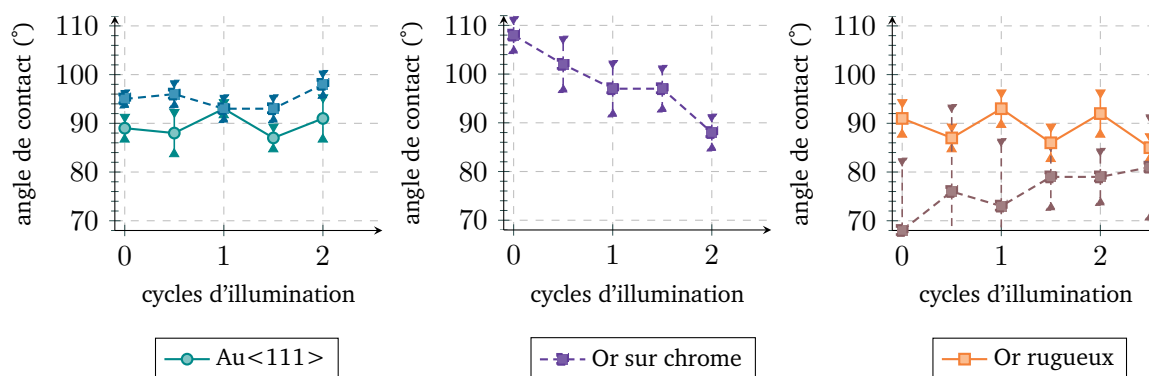
Sur Au<111>, à part peut-être le cas, toujours compris dans les barres d'erreur, d'une SAM mixte réalisée par substitution 1 en forme *trans*, aucune évolution n'est observée. On peut donc de nouveau se poser la question du volume libre quand on considère les résultats obtenus sur or déposé sur chrome ou or rugueux sur PET (figure 7.37). Ainsi de faibles variations peuvent être observées dans la majorité des cas. Ces variations sont toujours faibles car elles sont soit comprises dans les barres d'erreur, soit légèrement supérieures. Néanmoins, il semble que d'autres auteurs rapportent des effets analogues²⁹³.

De plus, la variation d'hydrophobie est liée à la fois au changement du moment dipolaire de la molécule entre les formes isomères *trans* et *cis*, mais aussi à la différence d'organisation du groupement externe sondé par la goutte d'eau³⁰⁸. Dans notre cas, on peut de nouveau se poser la question de l'influence de la chaîne aliphatique présente sur le dessus de l'azobenzène qui peut atténuer l'effet du groupement sondé par la goutte d'eau (il reste a priori quasiment la même). Bien que les différences restent peu marquées, on remarque globalement que les angles de contact initiaux des SAMs en « forme *trans* » sont plus hydrophobes que ceux des SAMs réalisées par « incubation *cis* ».

1. Réalisées par co-adsorption :



2. Réalisées par substitution 1 :



293. M. HAN et al. *Chem. Commun.*, **46**, 3598–3600, 2010.

308. X. PEI et al. *Langmuir*, **27**, 9403–9412, 2011.

3. Réalisées par substitution 2 :

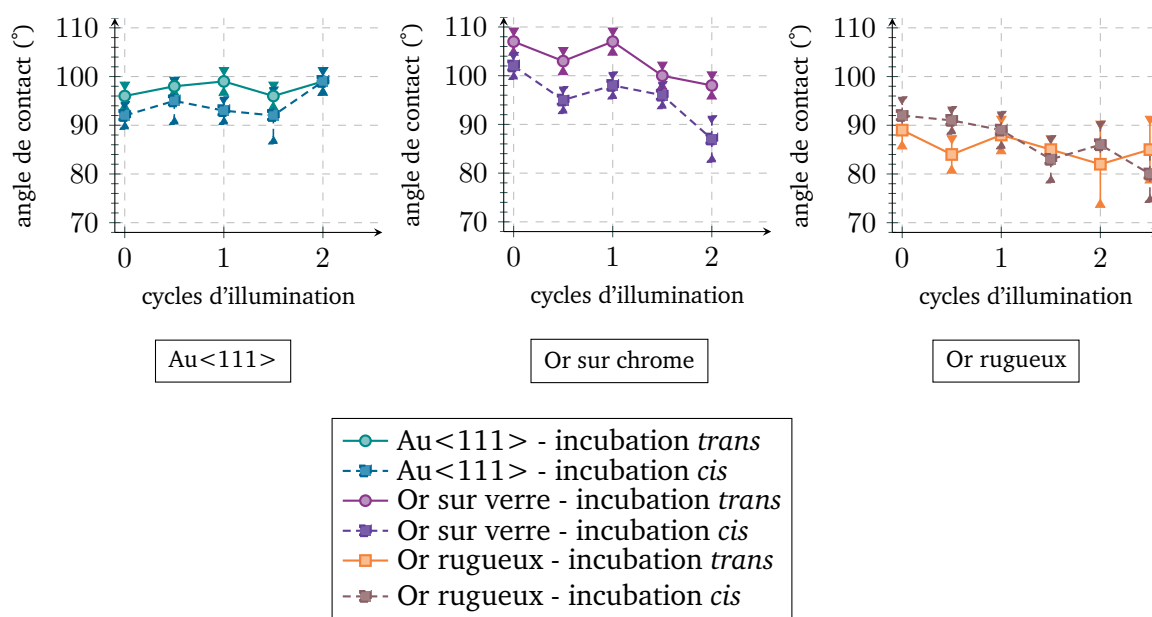


Figure 7.37 – Variations de l'angle de contact sous illumination pour différents types de SAMs (pures, et mixtes) de l'azoc12 sur différents substrats d'or : monocristallin (Au<111>) et polycristallins (Or sur verre et Or « rugueux »).

Conclusion

Ce composé azoc12 semble montrer plus d'aptitude à conserver une photo-réactivité en surface que l'azoc3, même si les variations observées restent faibles et qu'une dégradation semble avoir lieu.

Les résultats obtenus essentiellement sur SAMs mixtes ou sur substrat polycristallin semblent confirmer la nécessité d'espacer les groupements photo-actifs pour permettre les mouvements intramoléculaires nécessaires à la photo-isomérisation. Bien que peut-être insuffisante, la structuration de la surface sous-jacente semble être une solution plus maîtrisable pour apporter localement plus de désordre, cet effet pouvant être accentué s'il est conjugué à l'utilisation d'une SAM mixte.

Néanmoins, ces systèmes n'étant pas visibles en STM nous nous sommes tournés vers une espèce de hauteur intermédiaire, disponible commercialement, n'étant plus espacée de la surface que par 6 carbones. De plus, cet azoc6, ne possède pas de chaîne aliphatique au-dessus du groupement azobenzène ce qui nous permet d'étudier l'influence de cette dernière sur l'organisation en surface et sur le mouillage.

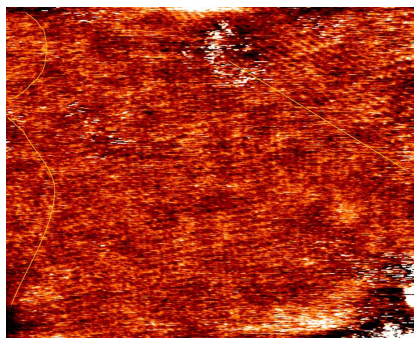
7.4.2 Azoc6

Etude structurale STM

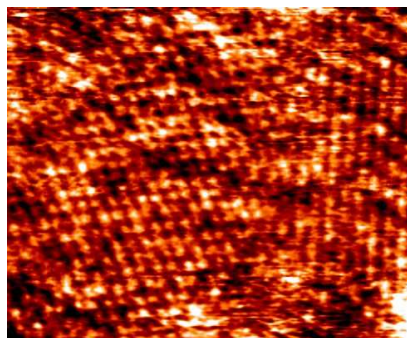
D'une manière assez générale, on retrouve le même type d'arrangement que pour l'azoc3, c'est-à-dire qu'une molécule occupe une surface comprise entre 25 Å² et 30 Å². Aucune influence de la parité de la chaîne sous-jacente n'est observée alors qu'elle semble être plutôt admise pour les composés aromatiques. Mais, la différence flagrante entre les entités azoc3 et azoc6 est la taille des domaines formés (figure 7.38). L'échantillon présenté ici est issu d'une incubation de 2 heures environ (assez court), et nous pouvons trouver des domaines de plusieurs dizaines de nanomètres de côté. Deux phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer une telle différence : la nature de la molécule et la qualité du substrat d'or. Dans le premier cas, la chaîne d'espacement étant ici plus longue permet de plus grandes interactions entre les chaînes aliphatiques sous-jacentes ce qui peut permettre une meilleure organisation des molécules. De plus,

l'imagerie peut, peut-être, être plus facile car il n'y a plus de chaîne aliphatique sur le dessus de l'azobenzène. Dans le second cas, la taille des terrasses ainsi que le nombre de défauts présents en surface influencent directement la taille des domaines moléculaires.

Les structures organisées en bandes ne sont pas apparues ici en double contraste comme pour l'azoc3, contrairement à ce qu'avait observé Mannsfeld sur ce composé²⁸². Les conditions d'observations peuvent probablement permettre d'expliquer cette différence, puisque le réseau reste assez similaire.



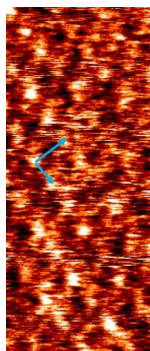
(a) On peut observer la présence de larges domaines très bien organisés - conditions $23 \times 28 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_t = +0,7 \text{ V}$.



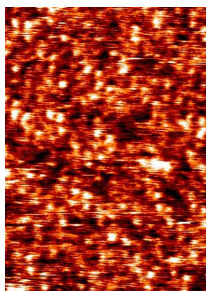
(b) On retrouve le même type de structures que pour l'azoc3 - conditions $10 \times 13 \text{ nm}^2$, $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = +0,7 \text{ V}$.

Figure 7.38 – Apparence générale d'une SAM d'azoc6 à l'interface liquide/solide.

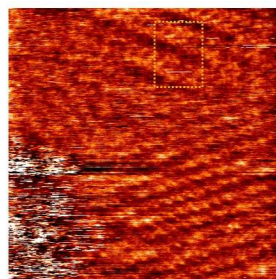
En fait, malgré une apparence globale assez semblable, on peut se rendre compte que l'arrangement des molécules au sein de ces structures est assez difficile à comprendre lorsque l'on image à plus petite échelle. Ainsi, on a l'impression que les molécules peuvent adopter différentes configurations même si en moyenne on retrouve les mêmes distances intermoléculaires (figure 7.39).



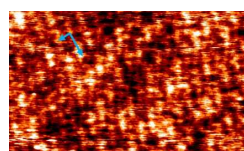
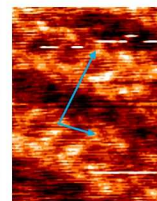
(a) $2,8 \times 6,8 \text{ nm}^2$.



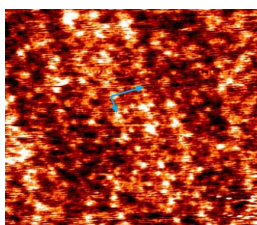
(b) $15 \times 11 \text{ nm}^2$.



(c) ici, la distance entre deux rangées de molécules (longue flèche) est le double de celle observée habituellement entre deux rangées moléculaires; de plus l'apparence de ce réseau n'est pas identique à celle observée habituellement : molécules plutôt orientées parallèlement à la surface ? - $13 \times 13 \text{ nm}^2$ et environ $3,3 \times 2 \text{ nm}^2$.



(d) $4 \times 6,4 \text{ nm}^2$.



(e) on aperçoit ici plusieurs « points » à l'emplacement pensé de chaque molécule : présence des groupements aromatiques ? environ $6 \times 7 \text{ nm}^2$.

Figure 7.39 – Différentes apparences des réseaux formés. La plupart de ces arrangements présentent les mêmes distances intermoléculaires - conditions : $I_t = 14 \text{ pA}$, $V_t = +0,7 \text{ V}$.

Etude STM sous illumination et incubation *cis*

Sous illumination, aucune manifestation indiscutable de changement de conformation photo-induit est observée (figure 7.40), seules certaines modifications du contraste apparaissent localement sur certaines molécules. Il faut quand même savoir que sans illumination, même si plus rarement observé, certaines zones peuvent également changer de contraste sous la pointe.

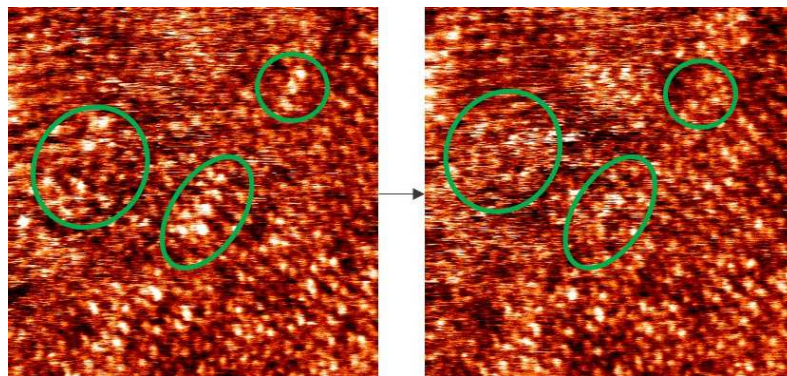


Figure 7.40 — Deux images STM successives sous éclairage : quelques points localisés changent d'apparence, cet effet, bien que moins courant peut également être observé sans lumière - conditions $23 \times 28 \text{ nm}^2$, $I_t = 12 \text{ pA}$, $V_t = +0,7 \text{ V}$.

Bien que la référence avant illumination n'ait pas été enregistrée, un contraste un peu différent a pu apparaître suite à plus d'une heure et demie d'illumination sous pointe sur une zone particulière de la surface et semble correspondre à une structure identique observée localement suite à une incubation *cis* (voir figure 7.41). Néanmoins, bien que ce contraste n'ait jamais été observé sous une telle résolution pour une incubation *trans* avant illumination, ce domaine peut tout de même être rapproché de celui observé habituellement si on prend en compte le point plus sombre (matérialisé d'une croix jaune) qui apparaît au centre de certains de ces « carrés ». L'évolution de cette zone a été enregistrée et mesurée pendant plus de 20 minutes, mais est difficilement dissociable d'un changement de ligne de base des images STM.

Il est ici difficile de dire qu'une isomérisation a lieu car si les molécules peuvent adopter différents arrangements au sein des structures imagées (figure 7.39), la distance intermoléculaire reste a priori insuffisante pour permettre une rotation ou une inversion au niveau de la liaison N=N pour ce type de composé.

Etude du mouillage sous illumination

Sur Au<111>, lorsque l'on considère les angles de contact initiaux entre une incubation *trans* et une incubation *cis*, on peut remarquer une différence d'environ 30 degrés, sachant que l'incubation *trans* est la plus hydrophile (figure 7.42). Sur cette dernière, il a été remarqué une grande hétérogénéité en surface, d'où la présence de grandes barres d'erreurs ($\pm 8^\circ$) ce qui suggère soit la présence de zones organisées et non organisées, soit un substrat très hétérogène (rugueux). Pourtant des différences structurales importantes n'ont pas été observées en STM bien que l'échantillon issu de l'incubation sous illumination UV (incubation en forme *cis*) ait été un peu plus difficile à imager (effet assez courant). Ce parallèle souligne, encore une fois, la différence de mesure réalisée par le mouillage, mesure d'ensemble, qui a accès à différents types de zones (cristallines, rugueuses) et le STM, sonde locale, où une zone sans défauts est sans arrêt recherchée.

De plus, dans le cas de SAMs hydrophiles auxquelles on peut assimiler ici l'incubation *trans*, la rugosité du substrat a tendance à augmenter l'hydrophilie. Les différences d'angle de contact ici mesurées peuvent laisser penser que l'organisation n'est pas identique entre les deux types d'incubations. Sous illumination, on remarque que les deux SAMs ont tendance à devenir plus hydrophobes : ceci pourrait être dû à une dégradation aux conditions ambiantes (air).

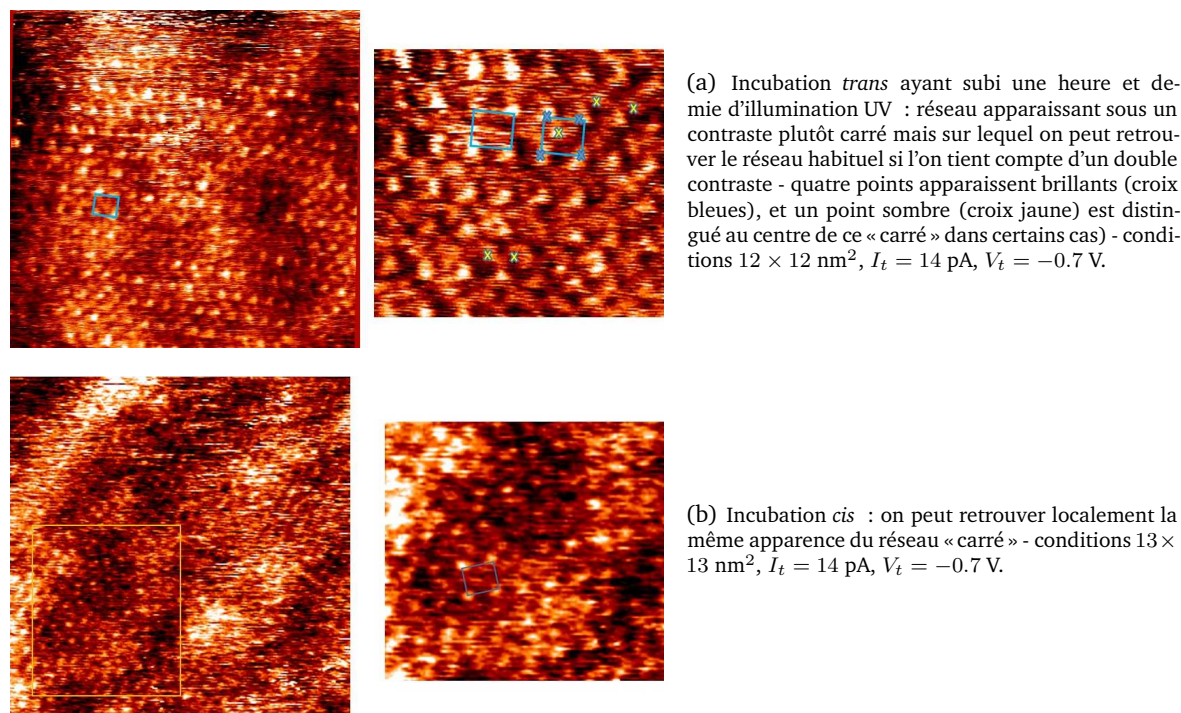


Figure 7.41 – Ressemblance entre un domaine formé par un SAM *trans* éclairée en UV pendant plus d'une heure et demie ((a)) et une incubation *cis* observée peu de temps après fin de l'incubation ((b)).

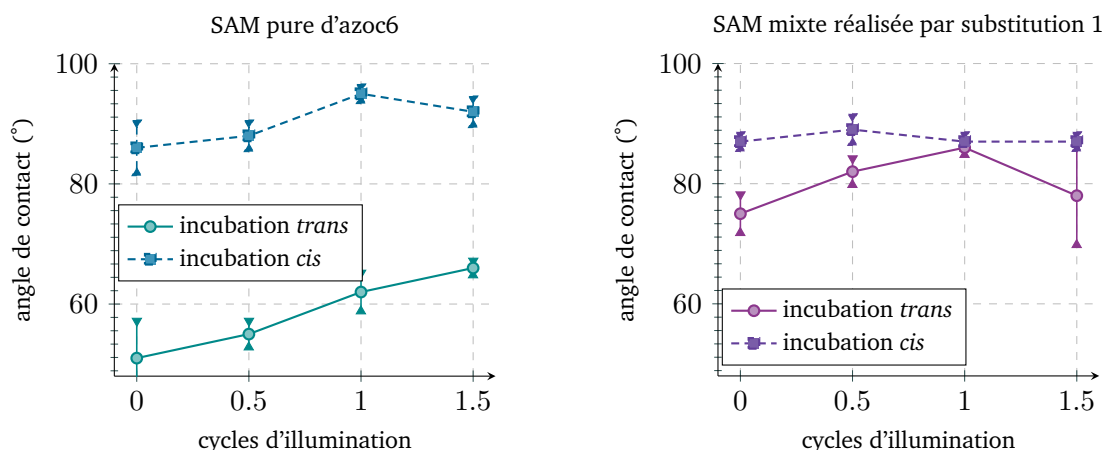


Figure 7.42 – Variations des angle de contact sous illumination sur Au<111> pour des SAMs pures et mixtes d'azoc6.

Dans le cas de la SAM mixte réalisée ici avec du pentanethiol, on remarque une différence moins importante qu'au cas précédent entre les états initiaux *trans* et *cis*. Cette différence par rapport à une SAM pure, est facilement expliquée par la présence des deux espèces en surface (azothiolé et alcanethiol). Etant donné que nous mesurons plutôt un angle de 70° qui est la moyenne d'un angle mesuré sur une SAM d'azosc6 (50 ± 8) et sur une SAM de pentanethiols (a priori entre 90 et 100 degrés), nous pouvons penser que les deux espèces sont présentes en surface dans un rapport quasi équivalent.

Etant donnée que la SAM mixte issue d'une incubation « *trans* » est de nouveau plus hydrophile que la SAM mixte issue d'une incubation *cis*, nous pouvons donc penser que cette différence initiale d'angle de contact est liée à une organisation différente en surface.

7.5. Conclusion

1. Espacement intermoléculaire : Toutes ces études montrent qu'il n'est pas évident d'observer une photo-isomérisation pour un système très bien auto-assemblé puisque une auto-organisation bien définie implique d'importantes interactions intermoléculaires. Dans le cas des groupements azobenzènes, les interactions $\pi - \pi$ semblent être à l'origine de cette auto-organisation en surface mais elles doivent très probablement être associées aux interactions de Van der Waals entre chaînes aliphatiques. Ces deux types d'interactions impliquent une assez grande stabilité de ces monocouches mais aussi une grande proximité entre groupements photo-actifs. Il faut donc éviter de réaliser des SAMs pures si l'on souhaite observer une quelconque photo-réactivité. Mais, étant donné que ces entités semblent présenter une stabilité assez importante vis-à-vis d'alcanes thiols non fonctionnalisés de longueur plus petite, toute réalisation de SAMs mixtes permettant une bonne dilution des entités azobenzènes est alors difficile. Un moyen peut-être plus efficace est d'associer à la fois l'adsorption sur un substrat polycristallin ou structuré, et la dilution des azobenzènes en surface. Dans ce cas, de nombreux défauts de surface impliquent des défauts d'adsorption de la SAM hôte et donc des zones privilégiées de remplacement pour la SAM invitée (azobenzènes). Par contre, il ne faut pas que les défauts de surface soient en nombre trop importants, sinon la molécule azoïque insérée occupera majoritairement la surface et le problème des interactions intermoléculaires sera encore présent. De plus, il ne sera alors pas possible d'obtenir des renseignements à l'échelle nanométrique avec la microscopie à effet tunnel.

2. Comparatif des études de STM et de mouillage : Il est assez difficile de comparer directement les études réalisées en STM et en mouillage qui ne sondent effectivement pas les mêmes surfaces. Ainsi, les défauts de surface sont directement sondés en mouillage alors qu'ils sont évités en STM. De plus, le STM ne peut obtenir de résolution moléculaire sur les molécules longues étudiées ici (azbt et azoc12) qui semblent conserver une photo-réactivité en mouillage. Généralement, les SAMs mixtes réalisées ici ont un angle de contact un peu différent d'une SAM pure d'azo (effet visible avec l'azoc6 qui ne possède pas de chaîne aliphatique terminale) ce qui signifie que les deux espèces sont présentes en surface. Or, en STM, ce type d'incubation est souvent très difficile à imager et il semble probable que lorsque la résolution moléculaire est possible, nous nous plaçons plutôt sur des domaines formés par une unique espèce. Par contre, il semble également que ces deux techniques peuvent donner des informations complémentaires. Ainsi, il est fort probable que les incubations en forme *trans* et *cis* ne soient pas organisées tout à fait de la même manière (instabilité générale en STM et angles de contacts initiaux en mouillage). Une dernière différence est liée au milieu d'étude environnant : les études STM sont uniquement menées à l'interface liquide/solide dans du phényloctane ou tétradécane, alors que les études de mouillage sont conduites à l'air.

3. Sensibilité du mouillage : On peut se poser la question de la sensibilité réelle du mouillage. Ainsi, cette technique étant une mesure d'ensemble, peut-elle mettre en évidence des variations photo-induites si moins de 10% de la surface change de conformation ? D'autant plus que le groupement terminal hydrophobe au-dessus de l'azobenzène (chaîne de $(CH_2)_3 - CH_3$) implique très probablement une réduction de sensibilité. En effet, en admettant que la molécule se replie lorsqu'elle est sous la forme isomère *cis*, l'interface SAM-air laisse encore majoritairement pointer des terminaisons alcanes, fortement hydrophobes. La différence de mouillage entre les deux photo-isomères devient essentiellement liée à leur différence de polarité ainsi qu'à une organisation peut-être différente de ces chaînes terminales (désordre).

4. Conditions d'une jonction tunnel : Nous avons vu également que les conditions tunnels n'étaient peut-être pas idéales pour la caractérisation de changements photo-induits à l'échelle de la molécule. Les molécules semblant au moins partiellement découplées par la surface (mo-

lécules azoïques longues) ne sont plus imageables et l'influence mécanique liée au passage de la pointe n'est pas à exclure. D'autant plus qu'il reste toujours une grande inconnue : à savoir qu'imaginons-nous vraiment ? Le haut de la monocouche ou alors, la pointe se trouve-t-elle enfouie dans le tapis de molécules ? Nous avons réalisé quelques expériences d'AFM/STM combinées pour essayer de répondre à cette question. Dans le dispositif expérimental sous ultra-vide dont nous disposons, il est possible de basculer entre les deux modes AFM et STM en mesurant respectivement le courant tunnel moyen lors d'une expérience AFM ; et le type d'interactions pointe/échantillon lorsqu'on travaille en mode STM. Les quelques mesures réalisées semblent indiquer que dès que nous sommes en mode AFM (dans ce cas, la pointe est au-dessus du tapis de molécules), aucun courant tunnel n'est mesurable. Ceci impliquerait que lors de l'imagerie STM, nous sommes au sein de la monocouche. Il semble peu probable que la liaison Soufre-Or soit directement visualisée sinon nous aurions une imagerie complètement identique aux alcanes thiols. Mais, peut-être que les réseaux imagés sont issus d'un ensemble beaucoup plus complexe où la résultante est issue à la fois de la projection des orbitales moléculaires convoluées, on le sait, par l'apex de la pointe, et des modulations apportées par l'adsorption du soufre sur l'or. Quoi qu'il en soit, si la pointe est au sein de la monocouche de molécules, nous comprenons alors qu'il devient difficile d'observer des mouvements photo-induits par cette méthode.

5. Conditions environnementales et dégradation : La grande difficulté de ce type de monocouche est leur grande sensibilité aux conditions environnementales. Ainsi, nous avons vu qu'en solution ces molécules étaient très sensibles à la lumière environnante, et notamment celle des néons. D'importantes précautions doivent donc être prises notamment lorsque l'on réalise des incubations en forme *cis* ou lors des cycles d'illumination en mouillage. Le retour thermique étant très sensible à la température environnante, si les mesures en surface sont réalisées lorsque la température extérieure est assez élevée, il est également possible que la réponse en surface soit moins efficace. Cette sensibilité aux conditions environnementales est d'ailleurs appuyée par les études STM qui ne peuvent être conduites qu'à l'interface liquide/solide. Enfin, à deux reprises, ces échantillons semblent subir une dégradation lors de l'imagerie, soit à forte tension, soit lors d'une imagerie « lente ». Dans ce dernier cas, il est assez difficile de savoir si la lampe UV a eu une influence sur cette évolution, puisqu'en règle générale, la dérive thermique nous fait sortir des zones précédemment éclairées. Néanmoins, d'autres composés insérés en SAM mixte avec un dodecanethiol, ont montré une modification irréversible et donc une détérioration systématique de l'ensemble de la monocouche sous illumination. Une dégradation sous UV a d'ailleurs été mentionnée par différents groupes et a pu, dans notre cas, être montrée conjointement en SPR et en infra-rouge.

6. Découplage ? Les systèmes à longue chaîne sous-jacente (azoc12 et azbt) semblent être plus efficaces que les systèmes à courtes chaînes ce qui paraît assez naturel lorsque l'on considère l'importance des transferts de charge éventuels entre surface et groupe photo-actif. Des mesures réalisées en spectroscopie d'absorption UV-Visible dans du dichlorométhane semblent également montrer que des nano-particules greffées par des azoc12 conservent une photo-isomérisation (synthétisées par N. Desboeufs lors de sa thèse). Par contre, une évolution de la solution liée à l'utilisation de ce solvant (apparition d'un pic vers 300 nm) ainsi qu'une agrégation partielle indiquent un problème de désorption de l'entité azoïque. Des mesures complémentaires seraient donc à entreprendre pour confirmer ce résultat.

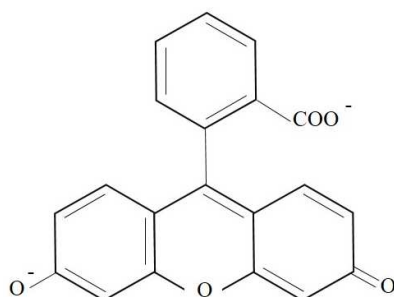
Enfin, ces études montrent que les effets photo-mécaniques sont assez difficiles à caractériser. C'est pourquoi, nous avons entrepris des tests de découplage par la caractérisation d'émission de fluorescence de dérivés thiolés, en réalisant des mesures conjointes de l'intensité émise et de la durée de vie de l'état excité.

8. Echelle optique : Découplage à la surface ?

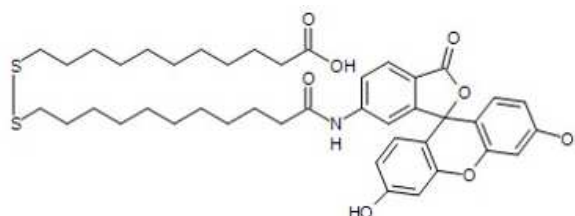
CONTENU

8.1 Etude préliminaire en solution	166
8.1.1 Calcul du signal émis par molécule	167
8.2 SAMs sur Au<111> sur mica	167
8.2.1 Conditions de préparation	167
8.2.2 Nombre de molécules excitées	168
8.2.3 SAMs pures et SAMs mixtes	169
8.2.4 Conclusion	170
8.3 En couplage à des nano-particules	171
8.3.1 Conditions de préparation des échantillons	171
8.3.2 Nano-bâtonnets	172
8.3.3 Nano-sphères	173
8.4 Conclusion	175

Pour vérifier l'influence de la distance entre une entité photo-active et la surface d'or, nous avons choisi d'étudier un fluorophore possédant une tête d'accroche soufrée et dont l'entité fluorescente est un dérivé de fluorescéine³⁰⁹. Cette entité est découplée de la surface par une chaîne aliphatique de 11C. Il s'agit en réalité d'un disulfure asymétrique ainsi fonctionnalisé sur une branche, et portant sur l'autre branche un thiol terminé par un groupement -COOH.



(a) L'entité fluorescéine de référence.



(b) Le dérivé disulfure étudié ici.

Figure 8.1 – Comparaison des structures chimiques de la fluorescéine étudiée en milieu aqueux basique ($\text{pH} \approx 11$), et du disulfure fluorescéine en milieu faiblement acide ($\text{pH} \approx 5$).

Nous avons donc réalisé des mesures de fluorescence à l'échelle micrométrique sous excitation à deux photons étant donné que nous disposions de ce banc expérimental. Nous avons vu en effet à la partie méthodes que des études à l'échelle nanométrique ne sont pas possibles sur ces systèmes thiolés, qui ne supportent pas les fortes conditions nécessaires à la luminescence en jonction tunnel.

8.1. Etude préliminaire en solution

Les premières études ont été réalisées en solution, notamment pour connaître le signal détectable par molécule. Ce type de mesure permet de comparer la brillance des fluorophores utilisés à celle de la fluorescéine habituellement utilisée comme référence pour les différentes études de fluorescence à deux photons menées au laboratoire.

D'après nos mesures en solution, les disulfures fluorescéine possèdent des caractéristiques très proches de celle de la fluorescéine habituelle. Ainsi l'absorption maximum en solution se trouve aux environ de 490 nm, l'émission de fluorescence est observée vers 520 nm et une durée de vie de 3,8 ns a été mesurée (ajustement exponentiel réalisé par Igor Pro) - (voir courbes ci-dessous).

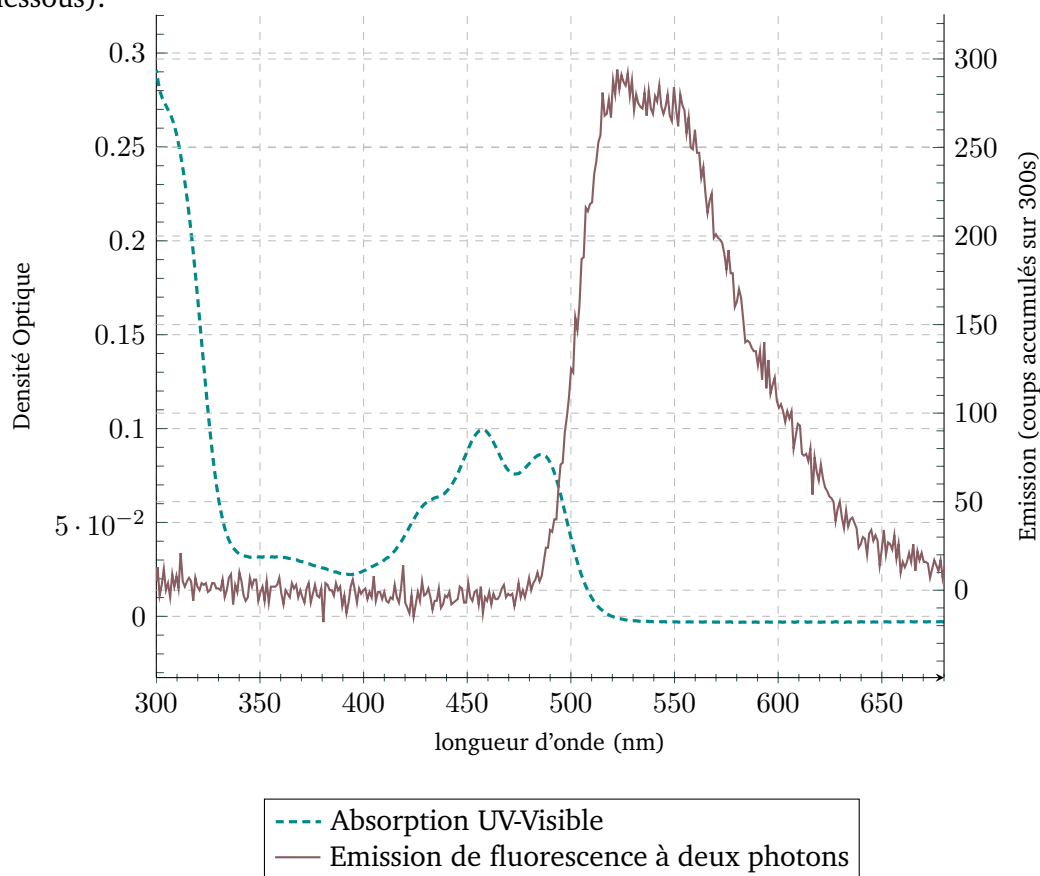


Figure 8.2 – Absorption et Emission du composé disulfure fluorescéine dans l'éthanol absolu.

	<i>Disulfures</i>	<i>Fluorescéine</i>
Durée de vie (ns)	3,8	4,2
Signal (cps/s)	40	38

8.1.1 Calcul du signal émis par molécule

Ainsi, pour une excitation à 790 nm, avec l'objectif x40 (Ouverture Numérique = 0,6), nous avons obtenu un signal de fluorescence de 40 coups/s sur notre CPM pour une puissance moyenne de 1 mW et une concentration de 1 μM . Néanmoins, nos études en surface sont réalisées avec l'objectif x100 à immersion (O.N. = 1,3) qui présente systématiquement un gain de signal en solution d'un facteur 10. Si nous transposons ces résultats à cet objectif, nous avons donc une détection de fluorescence, Fl_{sol} , d'environ 4.10^2 coups/s à une puissance incidente de 1 mW pour $C = 1 \mu\text{M}$.

Pour connaître le signal détecté par chaque molécule libre en solution, il nous faut connaître le nombre de molécules sondées par l'objectif utilisé :

- Le volume d'excitation, V_{exc} , de cet objectif x100 est de :

$$V_{exc} = 2,3 \mu\text{m}^3 = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ dm}^3 \quad (8.1)$$

$$V_{exc} = 2,3 \cdot 10^{-15} \text{ L} \quad (8.2)$$

- Nous avons donc dans ce volume, un nombre de molécules fluorescentes sondées en solution, n_{sol} :

$$n_{sol} = C \cdot \mathcal{N}_A \cdot V_{exc} \quad (8.3)$$

$$n_{sol} = 10^{-6} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 2,3 \cdot 10^{-15} \approx 1,4 \cdot 10^3 \text{ molécules sondées} \quad (8.4)$$

- D'après le signal mesuré sur le compteur de photons, ceci implique une fluorescence détectée par molécule, Fl_{mol} :

$$Fl_{mol} = \frac{Fl_{sol}}{n_{sol}} \quad (8.5)$$

$$Fl_{mol} = \frac{4 \cdot 10^2}{1,4 \cdot 10^3} \approx 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ coups/s} \quad (8.6)$$

Etant donné que le bruit d'obscurité est inférieur à un coup par seconde, cela signifie que nous pouvons au minimum détecter le signal de fluorescence de 8 molécules en solution (rapport signal sur bruit supérieur à 2).

8.2. SAMs sur Au<111> sur mica

Nous avons donc étudié le signal de fluorescence à deux photons de ces dérivés assemblés, dans un premier temps, sur des surfaces monocristallines d'or épitaxié sur mica (substrat utilisé en microscopie à effet tunnel).

8.2.1 Conditions de préparation

Toutes les SAMs ont été réalisées de la manière habituelle, c'est-à-dire par immersion d'un échantillon d'or nouvellement flammé dans une solution d'éthanol absolu pour une concentration de 0,1 mM (vérification de la densité optique par absorption UV-Visible). Nous avons réalisé aussi bien des SAMs pures de ce dérivé que des SAMs mixtes selon deux méthodes différentes : par mélange en solution et par substitution, en utilisant des thiols $\text{SH} - \text{C}_{11}\text{COOH}$ comme unité de dilution.

Nos échantillons étant bien entendu opaques, nous sommes obligés de travailler en réflexion (voir figure 8.3).

Etant donné que pour collecter le maximum de signal nous utilisons l'objectif x100 à immersion, nous avons travaillé tout d'abord avec du phényloctane, puis du glycérol. Le phényloctane avait tout d'abord été choisi pour reproduire le plus fidèlement possible les conditions utilisées en microscopie à effet tunnel à l'interface liquide-solide. Il a néanmoins été abandonné suite à des soupçons de dissolution des molécules adsorbées en surface. Les dérivés thiolés sont en effet assez solubles dans ce solvant, mais le sont moins dans le glycérol.

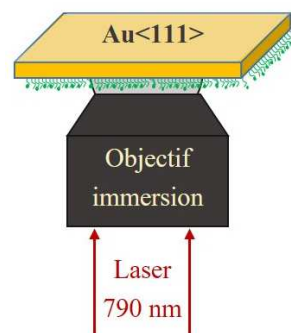


Figure 8.3 — Représentation schématique de la configuration en réflexion liée à l'opacité du substrat d'or.

8.2.2 Nombre de molécules excitées

Si nous partons du principe que ces dérivés s'assemblent de la même manière que les alcanes thiols, ce qui n'a pu être confirmé, ces entités n'étant pas imageables en STM, cela signifie alors que chaque branche du disulfure occupe une surface $S_{/mol}$ d'environ 25 \AA^2 (valeur moyenne entre un alcane thiol et un dérivé aromatique thiolé).

Avec l'objectif x100, le waist du laser ω_0 (partie méthodes) représente alors une longueur de $0,55 \text{ }\mu\text{m}$. Une fois focalisé en surface, le faisceau a donc une surface circulaire S telle que $S = \pi\omega_0^2 = 0,95 \text{ }\mu\text{m}^2$. En faisant les hypothèses que :

- la totalité de la surface est recouverte de molécules : pas de prise en compte des défauts de surface non recouverts de molécules, et notamment de la surface occupée par les « etch-pits » (mais ceux-ci sont au moins partiellement remplis de molécules) ;
- toutes les molécules sont adsorbées selon le réseau habituel : pas de formation de multicouches, ni de gêne entre molécules voisines impliquant une adsorption moins dense ;
- les deux branches s'adsorbent de la même manière en surface (rapport 1 : 1), ce qui implique donc que seulement la moitié de la surface sondée par le faisceau correspond aux entités fluorescentes. Nous savons que cette hypothèse est assez forte puisqu'il est en général admis qu'il existe des écarts à une répartition équimolaire en surface (partie « SAMs - disulfures », paragraphe 2.2.2, page 59).

Ces « grossières » estimations impliquent que nous pouvons sonder un nombre de molécules fluorescentes, $n_{f/Au}$, tel que :

$$n_{f/Au} = \frac{1}{2} \frac{S}{S_{/mol}} \quad (8.7)$$

$$n_{f/Au} = \frac{1}{2} \frac{9,5 \cdot 10^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-7}} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ molécules dans le waist} \quad (8.8)$$

signal « théorique » en surface Au<111>

Si $1,9 \cdot 10^6$ fluorophores sont idéalement excités dans le waist du faisceau (équation 8.8), nous devrions théoriquement collecter environ $5 \cdot 10^5$ coups/s à 1 mW d'après le calcul précédent (équation 8.6). En pratique, nous avons travaillé avec une puissance moyenne d'excitation de $400 \text{ }\mu\text{W}$, ce qui implique alors un signal théorique de fluorescence d'environ $8 \cdot 10^4$ coups/s.

8.2.3 SAMs pures et SAMs mixtes

SAMs pures

Les premières études ont été réalisées sur des SAMs pures de ce composé. Aucun signal de fluorescence n'a pu être mis en évidence. Le substrat d'or monocristallin ne présente également aucune réponse intrinsèque, sauf lorsque nous sondons des zones avec défauts visibles à l'œil nu. Dans ce cas, nous pouvons visualiser une forte émission de luminescence à deux photons de l'or.

SAMs mixtes

Nous avons donc réalisé des SAMs mixtes pour vérifier l'influence des interactions intermoléculaires, comme par exemple le transfert de Förster, sur le signal émis. Deux types de SAMs mixtes ont ainsi été réalisés : par substitution et par mélange.

Les SAMs réalisées par substitution ont tout d'abord été formées par une monocouche de thiols terminés $-\text{COOH}$. La deuxième phase de substitution a consisté à soumettre cette monocouche pendant 3 heures à la vapeur d'une solution concentrée de disulfures portée à 80°C , avec le bas de l'échantillon qui immerge dans la solution pour favoriser la migration des molécules. Ces échantillons indiquent clairement que les entités fluorescentes sont uniquement physisorbées malgré le rinçage après incubation, puisque les durées de vie enregistrées en simultané des acquisitions spectrales sont quasi identiques à celle de la molécule libre en solution.

Pour les SAMs réalisées en mélange avec les thiols $-\text{COOH}$, nous avons testé différents rapports de concentration relative. Ainsi des SAMs dans les rapports 50/50, 25/75 et environ 10/90 (Thiols/Disulfures) ont été réalisées. Tous ces échantillons semblent indiquer au moins un faible signal de fluorescence en surface (voir figures 8.4 à 8.7). Néanmoins l'échantillon présentant une réponse maximale est celui réalisé dans le rapport 75/25. Ceci peut être expliqué par une présence suffisamment importante de molécules fluorescentes en surface et par une diminution des interactions entre molécules photo-actives. Les durées de vie enregistrées sont cette fois-ci assez courtes et même très proches de la fonction appareil ce qui indique qu'il existe d'importants transferts de charge entre surface et entités fluorescentes.

Mais la grande inconnue est l'organisation en surface de ces disulfures. Déjà, les entités fonctionnalisées par une extrémité $-\text{COOH}$ sont assez connues pour former des bicouches (le groupe $-\text{COOH}$ s'ionise en solution). De plus, l'espèce fluorescente est visiblement elle-même sous une forme ionisée qui peut probablement conduire à la formation de multi-couches également. Ces deux phénomènes pourraient peut-être expliquer les études du groupe de B.A. Grzybowski³¹⁰ qui montraient, dans des concentrations utilisées en solution bien supérieures aux nôtres, qu'une émission de fluorescence est plus importante lors de SAMs mixtes réalisées avec des alcanes thiols. Enfin, la molécule utilisée est un dérivé disulfure dont nous ne connaissons pas le devenir de chacune des deux branches : avons-nous une ségrégation de phase des espèces ?

310. C.J. CAMPBELL et al. *Langmuir*, **24**, 11600–11604, 2008.

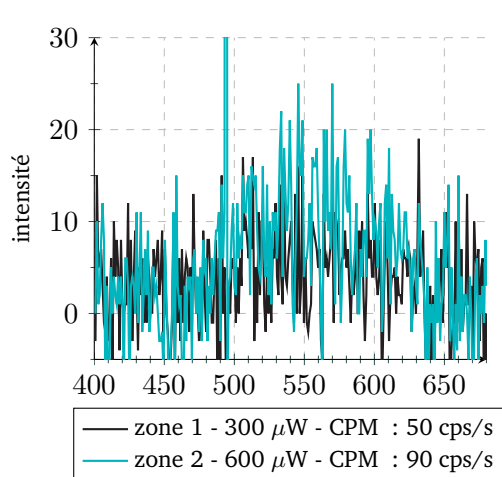


Figure 8.4 – Mélange 50/50

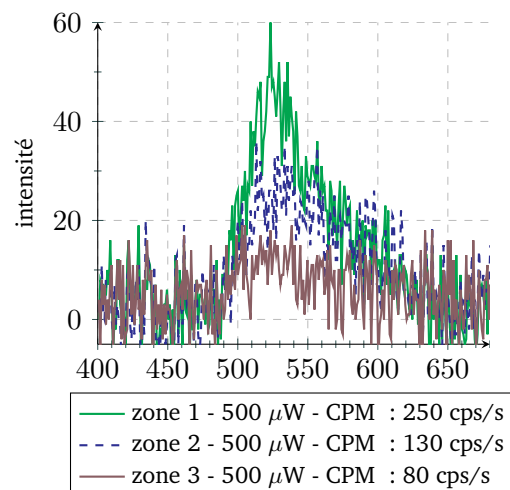


Figure 8.5 – Mélange 75/25

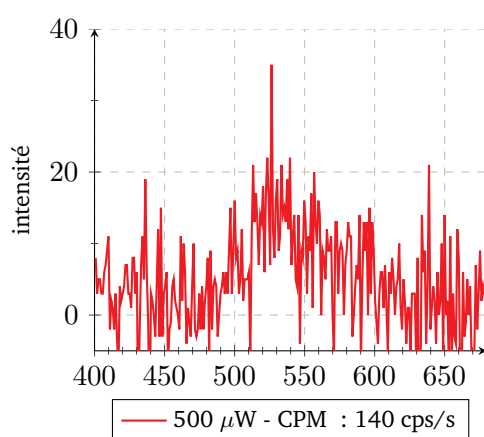


Figure 8.6 – Mélange 10/90

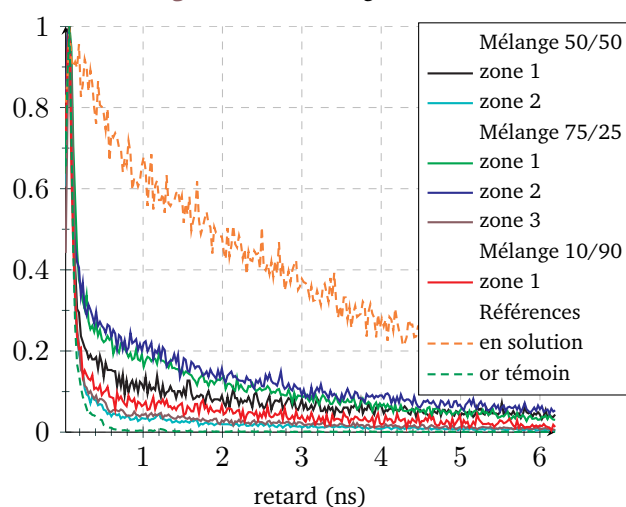


Figure 8.7 – Durées de vie enregistrées simultanément aux spectres d'émission des différentes zones sondées des précédents mélanges.

8.2.4 Conclusion

Les intensités détectées ainsi que les mesures de vie mettent en évidence deux limitations de ces systèmes :

- le découplage effectué par une chaîne aliphatique de 11C reste uniquement partiel ;
- l'importance des transferts de charge et d'énergie intermoléculaires.

Afin d'apporter plus d'espace entre molécules, nous avons décidé de les déposer sur des nano-particules colloïdales. L'autre avantage de cette solution est de pouvoir travailler en transmission puisque les nano-particules sont déposées sur un substrat d'ITO (Oxyde d'Etain et d'Indium), et de s'affranchir des doutes de dilution des fluorophores dans la goutte d'immersion.

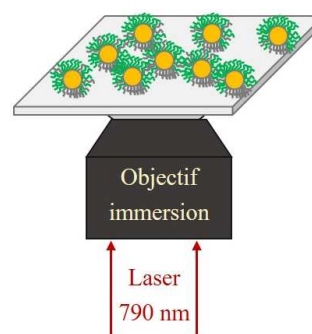


Figure 8.8 – Représentation schématique de la configuration en transmission permise par la transparence du substrat d'ITO recouvert de NPs fonctionnalisées.

8.3. En couplage à des nano-particules

8.3.1 Conditions de préparation des échantillons

Nous avons travaillé avec deux types de nano-particules : des nano-bâtonnets de longueur 28 nm et de diamètre 5,5 nm (rapport d'aspect 5) ainsi qu'avec des nano-sphères de 50 nanomètres de diamètre. Ces nano-particules colloïdales sont synthétisées par S. Marguet du SPAM-CEA Saclay. Le surfactant qui les stabilise en solution, le CTAB, implique que la surface porte une charge globale positive.

La procédure de préparation des échantillons est la suivante (voir figure 8.9) :

- tout d'abord, les solutions de nano-particules vont dans un bain d'ultra-sons pendant 45 minutes afin de séparer les particules agrégées ;
- les lamelles d'ITO de 170 μm d'épaisseur sont rincées à l'éthanol et à l'acétone puis séchées sous flux d'azote. Ensuite, ces lamelles subissent environ 10 minutes d'UV-Ozone. Cette procédure vise à créer des liaisons hydroxyl (OH^-) en surface. Ainsi le substrat possède une charge globale négative qui permet de lier les nano-particules par création d'une liaison électrostatique ;
- les nano-particules sont ensuite déposées par goutte d'un volume de 30 μL de solution diluée. Après séchage de la goutte, un rinçage à l'eau et à l'éthanol est effectué ;
- les échantillons sont soumis pendant 15 minutes à un nouveau traitement UV-Ozone pour détruire au moins une partie du surfactant excédentaire en surface des nano-particules. Celles-ci restent accrochées en surface, le surfactant permettant leur accroche semble ne pas être atteint par cette procédure (effet d'ombrage) ;
- puis, ces échantillons incubent pendant une nuit dans une solution de disulfures fluorescéine dans l'éthanol absolu. Après incubation, un bon rinçage à l'éthanol absolu est effectué afin d'enlever les molécules uniquement physisorbées. Enfin, l'échantillon est séché sous flux d'azote et est directement déposé sur le banc d'expérimentation optique.

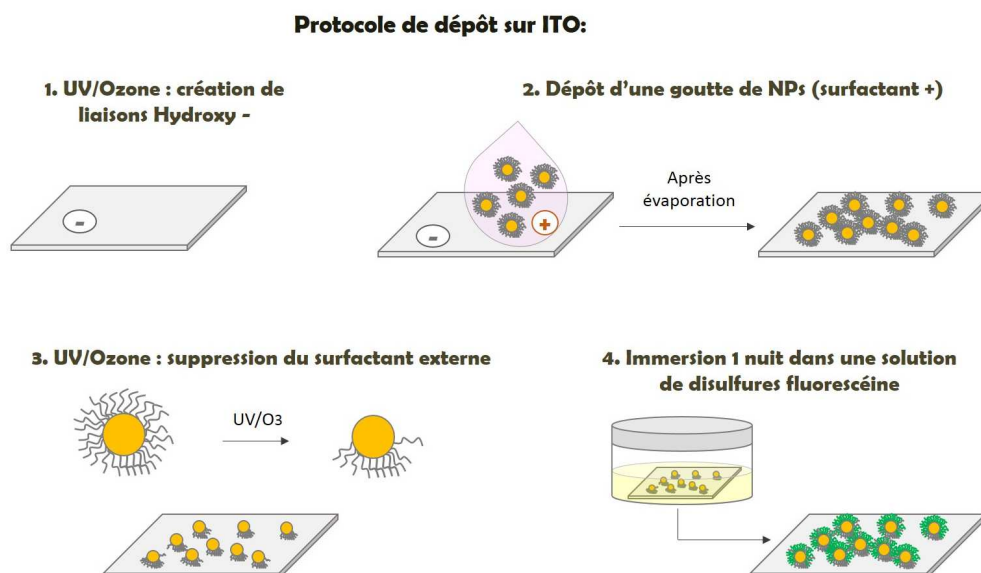


Figure 8.9 — Représentation schématique de la procédure de dépôt des nano-particules sur la surface d'ITO. Ici, les nanosphères sont représentées mais cette procédure reste valable pour les nano-bâtonnets. Le deuxième passage à l'UV-Ozone a montré une plus grande propreté des échantillons lors de mesures réalisées par microscopie à force atomique (la pointe s'abîme moins rapidement). Ceci semble indiquer qu'il reste moins de surfactant en surface même si nous ne savons pas dans quelles proportions, ni l'impact de l'UV-Ozone sur l'or composant les nano-particules.

8.3.2 Nano-bâtonnets

Nombre de molécules en surface

De la même manière que nous avons calculé le nombre de molécules sondées sur Au<111> dans le faisceau laser focalisé en surface, nous allons ici considérer le nombre maximal de molécules adsorbées sur un nano-bâtonnet représenté grossièrement par un cylindre de rayon $r = 2,8$ nm et longueur $l = 28$ nm.

Dans les estimations qui suivent, nous considérons que l'ensemble de la surface du bâtonnet est recouvert par les disulfures ce qui est très largement surestimé. Cela revient à considérer :

- que l'ensemble du surfactant a disparu suite au deuxième passage sous UV-Ozone et qu'il n'y a pas d'effet d'ombrage ;
- un assemblage aussi dense que sur une surface plane monocristalline ;
- une demi-couverture pour les entités fluorescentes (rapport 1 : 1).

Ainsi, nous avons :

- surface d'un nano-bâtonnet S_{bat} :

$$S_{bat} = 2\pi r(r + l) \approx 545 \text{ nm}^2 \approx 5,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^2 \quad (8.9)$$

- surface occupée par une molécule : $S_{mol} = 2,5 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}^2$
- nombre de molécules fluorescentes par bâtonnet, $n_{f/bat}$:

$$n_{f/bat} = \frac{1}{2} \frac{S_{bat}}{S_{mol}} \quad (8.10)$$

$$n_{f/bat} = \frac{1}{2} \frac{5,5 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-7}} \approx 1,1 \cdot 10^3 \text{ molécules fluorescentes par bâtonnet} \quad (8.11)$$

Signal « théorique » par nano-bâtonnet et résultats

D'après les résultats des équations 8.6 et 8.11, nous pouvons dire que le signal de fluorescence maximum détectable « par bâtonnet » est d'environ $3 \cdot 10^2$ coups/s avec l'objectif x100 à une puissance incidente de 1 mW.

Ces nano-objets présentent deux résonances plasmon localisées : une résonance « transverse » dont l'absorption se situe vers 530 nm et une résonance « longitudinale » dont l'absorption se situe vers 800 nm. Sous excitation laser à 800 nm, nous n'observons qu'une très forte émission de luminescence liée à la relaxation radiative plasmonique de ces nano-objets. Cette luminescence est même visible à des puissances incidentes de quelques dizaines de μW (voir figure 8.10). Dans ces conditions, il n'est donc pas imaginable d'espérer détecter le signal des disulfures fluorescéine, d'autant plus que l'émission d'un bâtonnet excité à résonance correspond à l'émission d'environ 10^6 molécules de fluorescéine.

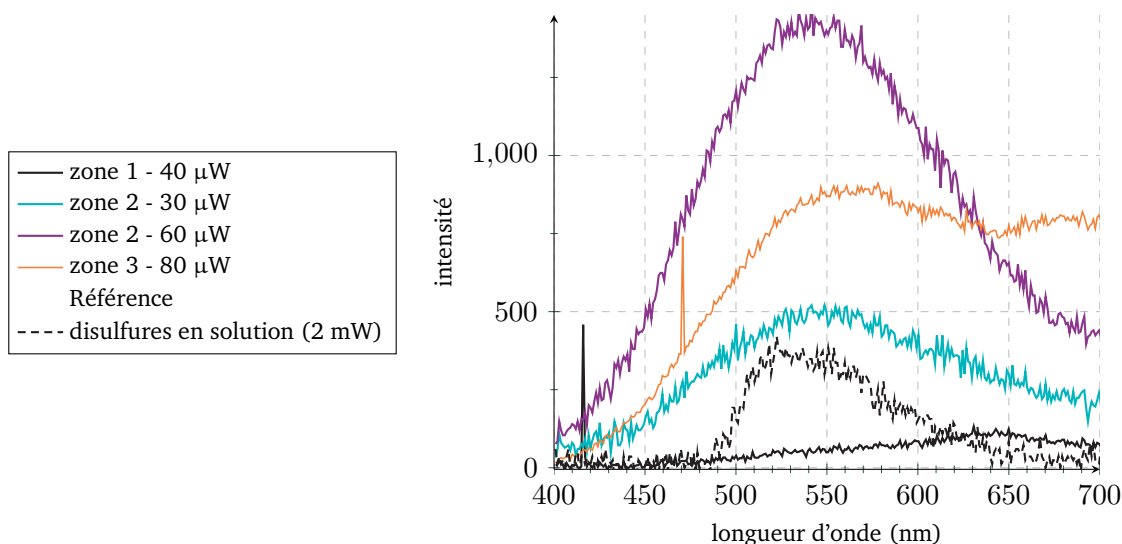


Figure 8.10 – Emission en couplage à des nano-bâtonnets : ces spectres enregistrés ne correspondent pas à l'émission des disulfures fluorescéine mais sont la signature caractéristique de la luminescence plasmonique des nano-bâtonnets.

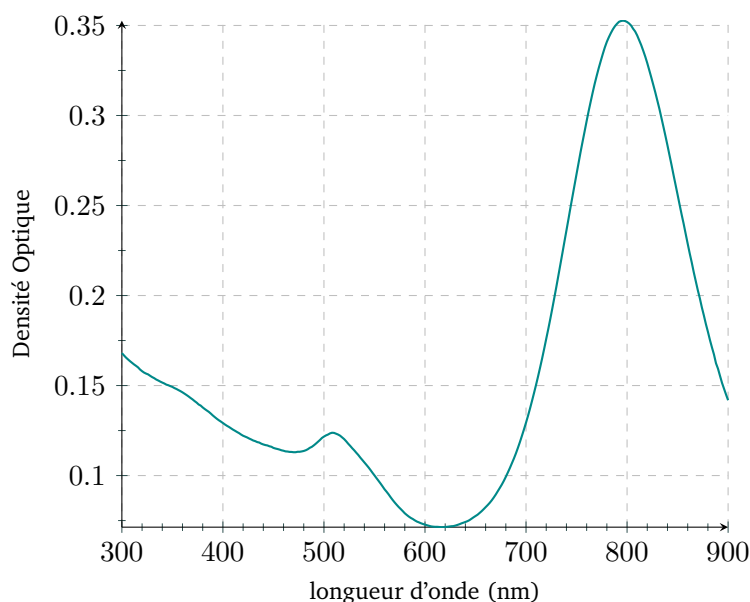


Figure 8.11 – Absorption UV-Visible des nano-bâtonnets utilisés : on remarque la présence des résonances longitudinale et transverse à 800 nm et 530 nm.

Nous avons donc choisi de coupler les molécules de disulfures à des éléments plus importants pour lesquels la longueur d'onde de travail (780-800 nm) est en dehors de la résonance d'absorption.

8.3.3 Nano-sphères

Vérification préalable

Etant données les difficultés précédentes, nous avons d'abord vérifié au préalable que les échantillons testés présentaient une bonne dispersion des nano-particules en surface par des mesures de champ sombre. Ce type de mesure permet de caractériser la diffusion des nano-particules. Nous avons comparé la signature des nanosphères en champ sombre (550 nm) avec celle obtenue en UV-Visible et qui est présente à 540 nm (voir figures 8.12 et 8.13). La différence

de 10 nm entre ces deux mesures peut être expliquée par la prise en compte de l'indice optique du milieu environnant (air/ITO vis à vis d'un milieu aqueux) mais aussi par la technique utilisée. En champ sombre, nous mesurons la diffusion des nano-particules, alors qu'en UV-Visible, nous mesurons donc la résultante de l'absorption et de la diffusion du système considéré³¹¹.

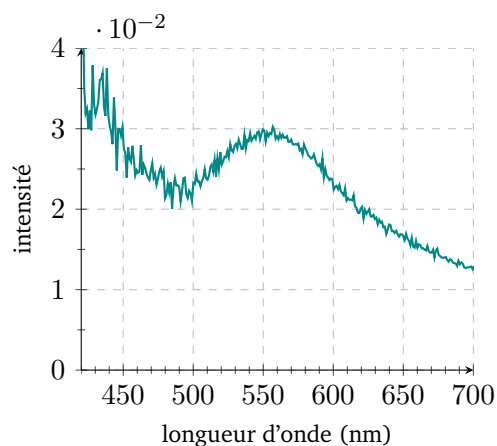


Figure 8.12 — Spectre obtenu en champ sombre où la signature des nanosphères est observée à 550 nm.

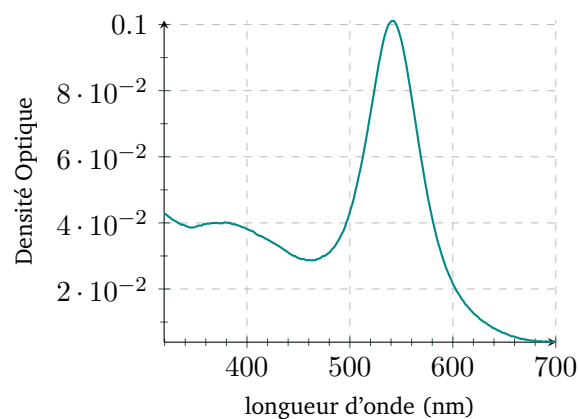


Figure 8.13 — Spectre d'extinction UV-Visible : la signature des nanosphères est observée à 540 nm.

De plus, l'absence d'agrégats est attestée par le fait qu'aucune luminescence d'origine plasmonique n'est mesurée sur ces échantillons contrairement au cas où des nano-particules sont couplées. En effet, la proximité entre ces nano-objets donnent lieu à l'existence de modes « de gaps » dont la relaxation s'effectue par une recombinaison radiative de paires électrons - trous à la résonance plasmon.

Nombre de molécules en surface

Dans les mêmes hypothèses qu'à la partie précédente, nous avons, pour une sphère de rayon $R = 25$ nm :

- surface d'une nano-sphère S_{sph} :

$$S_{sph} = \frac{4}{\pi} R^2 \approx 8.10^{-3} \mu\text{m}^2 \quad (8.12)$$

- surface occupée par une molécule : $S_{mol} = 2,5.10^{-7} \mu\text{m}^2$
- nombre de molécules fluorescente par nanosphère, $n_{f/sph}$:

$$n_{f/sph} = \frac{1}{2} \frac{S_{sph}}{S_{mol}} = \frac{1}{2} \frac{8.10^{-3}}{2,5.10^{-7}} \approx 1,6.10^4 \text{ molécules fluorescentes par bâtonnet} \quad (8.13)$$

Le signal « théorique » maximal par nanosphère est donc d'environ $4,5.10^3$ coups/s avec l'objectif x100 à 1 mW ce qui nous assure a priori de pouvoir détecter le signal émis par les molécules fluorescentes.

Emission en couplage aux nanosphères

Dans ce cas, une émission de fluorescence a été détectée même s'il est assez difficile de savoir dans quelle mesure les fluorophores sont bien assemblés en surface des nanosphères et non pas

311. URL : <http://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>

présents sur tout le substrat d'ITO malgré le rinçage après incubation. On peut également remarquer sur les spectres d'émission ci-dessous la présence d'un faible pic de seconde harmonique à 400 nm issu de défauts de surface (figure 8.14).

Les durées de vie enregistrées simultanément sont strictement égales à la fonction appareil (résolution d'environ 100 ps) et semblent donc confirmer l'existence d'importants transferts d'énergie entre les fluorophores et la surface.

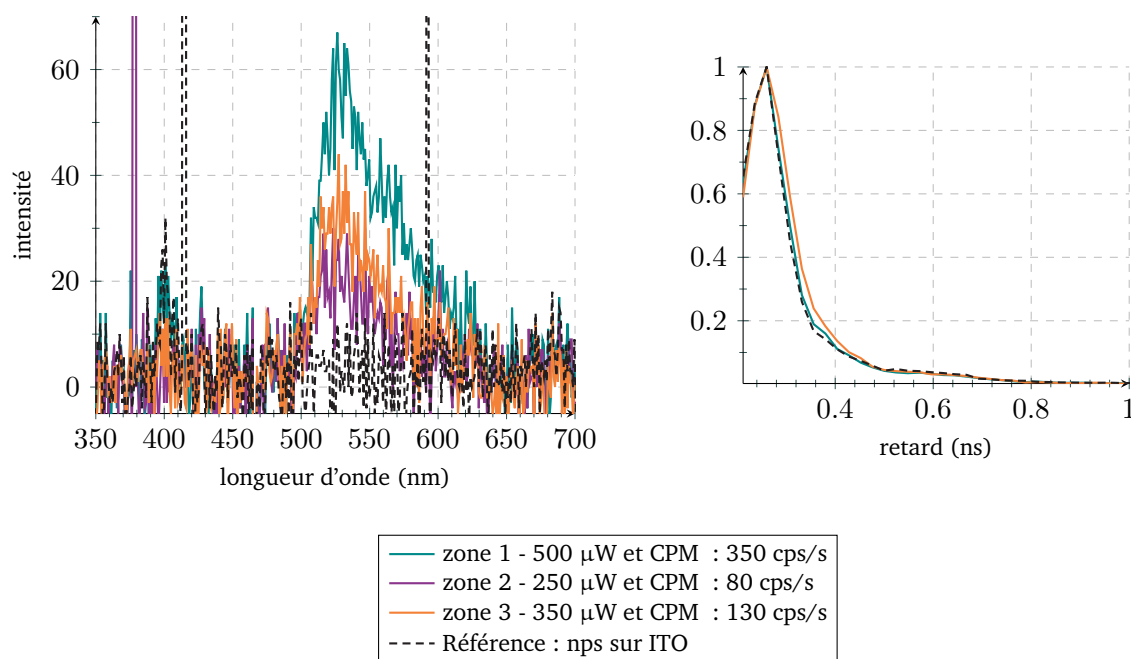


Figure 8.14 – Emission et durées de vie enregistrées simultanément pour les disulfures fluorescéine greffées à des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre. On peut remarquer la signature caractéristique de la molécule vers 520 nm.

8.4. Conclusion

1. Ces études indiquent de nouveau qu'une SAM pure d'entités thiolées ne permet pas d'obtenir un signal sous excitation optique. Nous pouvons alors nous demander si nous ne sommes pas face à la limitation de ces systèmes très denses en surface, et donc impliquant d'importants transferts de charge et d'énergie entre molécules voisines.

2. Dans certains cas, nous avons pu enregistrer et mettre en évidence l'existence d'un signal de fluorescence (SAMs mixtes sur or monocristallin et en couplage aux nanosphères). Néanmoins le signal restant très faible, cela indique que le découplage électronique n'est encore que partiel. Mais on peut également se demander de quelle manière le surfactant stabilisant les nano-objets est-il détruit sous UV-Ozone et comment est-il remplacé par les entités thiolées ?

Pour confirmer les résultats obtenus sur les nanosphères, il pourrait être intéressant de diluer les fluorophores afin de vérifier si les molécules photo-sensibles ont encore trop d'interactions entre elles. De plus, il serait préférable de bénéficier d'une meilleure sensibilité de détection, ce qui peut être obtenu par l'utilisation d'une excitation à un photon.

IV. Propriétés de SAMs physisorbées sur substrats graphitiques

9. Systèmes physisorbés sur graphite et graphène

CONTENU

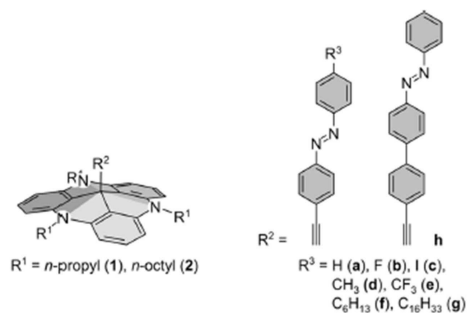
9.1 Auto-assemblage sur graphite	179
9.1.1 Le substrat de graphite	180
9.1.2 Alcanes linéaires sur HOPG	180
9.1.3 Paramètres influants	183
9.2 Auto-assemblage sur graphène	184
9.2.1 Le substrat de graphène	184
9.2.2 Les techniques d'obtention du graphène	185
9.2.3 Auto-assemblages moléculaires en STM	187
9.3 Auto-assemblage du « clip » moléculaire sur graphène	189
9.3.1 Interface liquide/solide	189
9.3.2 A l'air	191
9.4 Conclusion	191

La partie précédente a démontré la difficulté d'utiliser des auto-assemblages à tête d'accroche soufrée pour en réaliser des surfaces photosensibles (photochromisme ou fluorescence) car elles s'adsorbent de manière trop dense en surface. Afin de contrôler le volume libre autour de chaque molécule photo-active, il est possible de modifier la taille du système d'ancrage. Avec les systèmes dits de plateformes, on passe alors d'une tête d'accroche atomique (SH) à une base moléculaire d'encombrement plus important. Ainsi, la dilution des entités azoïques se fait de manière intrinsèque sur la surface. D'une manière parallèle aux entités thiolés précédemment utilisées, il est possible de décomposer ces systèmes de plateforme en trois parties :

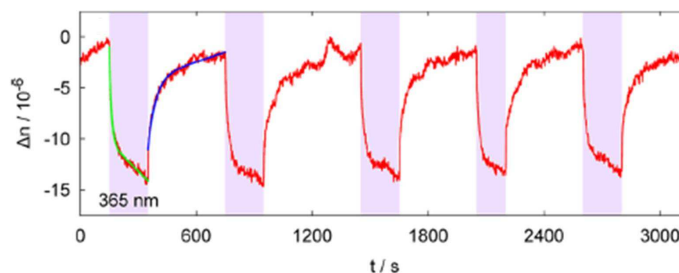
1. une tête d'accroche, ou base large, qui se physisorbe en surface
2. un espaceur ou « pilier » de découplage
3. une unité photo-sensible spatialement séparée de la base (à « l'étage »).

Nous passons donc à une géométrie plutôt tri-dimensionnelle où l'assemblage n'est plus dépendant de l'unité d'espacement ni de la molécule photo-active comme dans le cas précédent.

Si l'on considère quelques résultats issus de la littérature sur ce principe, aussi bien sur substrat de graphite³¹² que sur or^{313,314}, cette stratégie semble efficace car elle permet la conservation d'une photo-isomérisation des molécules adsorbées. Ainsi, par exemple, l'équipe de Magnussen, a développé différentes plateformes fonctionnalisées par une entité azobenzène qui se physisorbent sur or. Toutes les entités étudiées conservent une photo-activité (mesures d'ensemble)³¹³. Des mesures de topographie STM réalisées sur ces différents composés^{315–317} indiquent un auto-assemblage en un réseau hexagonal dont l'espacement entre molécules varie de 1,1 nm à 1,3 nm selon la longueur des chaînes greffées à la base (propyle ou octyle). Le volume libre pour chaque entité azoïque est donc au moins le double de celui permis par un ancrage via une tête atomique SH.



(a) Plateformes azoïques étudiées par Magnussen.



(b) Réponse SPR dans l'éthanol de la plateforme a.

Figure 9.1 – Toutes les SAMs formées par les différentes plateformes étudiées ont montré une photo-isomérisation par des mesures SPR en milieu liquide³¹³.

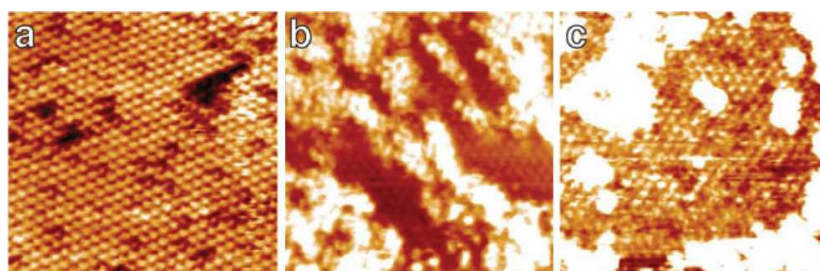


Figure 9.2 – Influence des conditions de préparation sur la formation de bicouches pour la plateforme a azobenzène - (a) situation de bicouches quasi-complète (22,5 heures d'incubation) ; (b) bicouches partielle (1 heure à température ambiante, C = 0, 1 mM) et (c) bicouches partielle (30 min à 80 °C, C = 1 μM) - images STM 30 × 30 nm².

Malgré un espacement intermoléculaire plus important, il a été montré que la majorité de ces plateformes a tendance à former des bicouches en surface^{316,317}. Ainsi, par exemple, dans le cas de la plateforme (a), présentant une extrémité azobenzène simple, cette formation de bicouches ne peut être totalement évitée même en changeant les conditions de préparation de la SAM. Cette tendance est observée pour toutes les structures moléculaires utilisées mais de manière moins marquée. Les auteurs relient cet effet à la présence des groupements supplémentaires qui diminuent les interactions entre groupements azobenzènes (d'ailleurs plus importantes que pour des composés uniquement aromatiques).

Toutefois, la présence de ces fortes interactions entre groupements azobenzènes n'empêche pas le changement de conformation puisque toutes les monocouches auto-assemblées ont mon-

312. D. BLÉGER et al. *Chem. Eur. J.*, **16**, 14256–14260, 2010.

313. U. JUNG et al. *J. of Phys. Chem. C*, **116**, 25943–25948, 2012.

314. S. WAGNER et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6242–6248, 2009.

315. B. BAISCH et al. *J.A.C.S.*, **131**, 442–443, 2009.

316. S. KUHN et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 4481–4487, 2010.

317. U. JUNG et al. *Langmuir*, **27**, 5899–5908, 2011.

tré une isomérisation par des mesures d'ensembles d'électrochimie et de SPR en milieu liquide (aucune étude n'a été menée à l'échelle moléculaire par STM). Les variations d'indice mesurées ici sont d'environ $15 \cdot 10^{-6}$ ce qui reste très proche de celles mesurées sur une SAM mixte d'azoc3 avec du butanethiol par cette même méthode (environ $10 \cdot 10^{-6}$)²⁷⁰. On aurait pourtant pu penser que les variations mesurées soient supérieures à celles mesurées pour une entité thiolée puisque le volume libre permis par ce trépied est a priori plus important. La formation des bicouches qui ne peuvent être évitées, limite probablement cet effet et le découplage avec la surface doit rester encore partiel. D'ailleurs, ces mesures mettent aussi en évidence un retour thermique vers la forme *trans* environ quatre à cinq fois plus rapide qu'en solution. Ce phénomène est expliqué par la présence d'un échange de spin entre les électrons de conduction de l'or et de l'azobenzène, impliquant ainsi un mécanisme de relaxation supplémentaire.

Pour notre part, nous avons utilisé une plateforme se physisorbant sur graphite qui a été développée en collaboration avec l'équipe dirigée par André-Jean Attias du laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris 6, notamment lors de la thèse de D. Bléger³¹⁸. Cette entité moléculaire tri-dimensionnelle, portant un chromophore « à l'étage » dans notre cas, est issue de l'association de deux dérivés de tri-stilbène, appelés « clip » moléculaire (voir figure 9.3), développé également avec cette équipe.

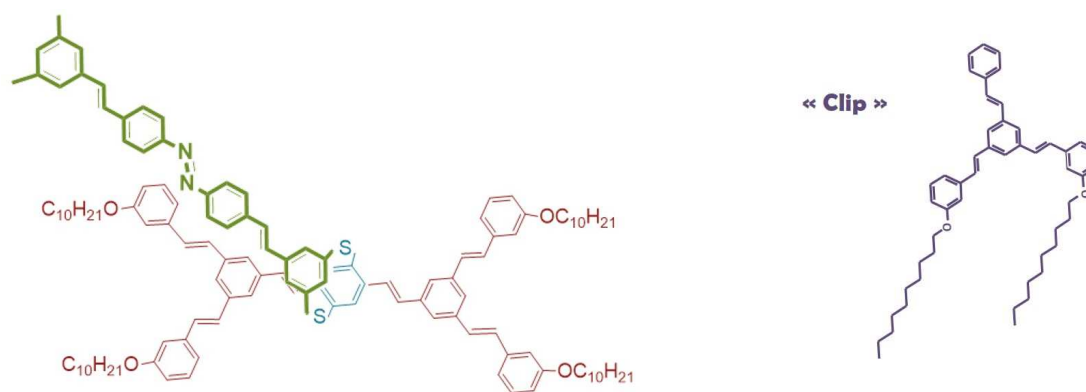


Figure 9.3 – Dessins des molécules utilisées : la plateforme (gauche) issue du système « clip » (droite). La plateforme est donc constituée de trois parties : la base se physisorbant en surface à la manière du système « clip » (en rouge), d'un pilier de découplage (en bleu) et d'une entité photo-sensible à l'étage ; ici un dérivé azobenzène (en vert). Cette plateforme porte aussi le nom de tecton Janus azobenzène.

Avant de développer les études concernant cette molécule azobenzène, les systèmes auto-assemblés sur graphite seront plus spécifiquement illustrés par le système du « clip » moléculaire, étant donné la grande variété des études pouvant exister sur ce type de formation. Enfin, étant donné que l'auto-assemblage de ce système a été démontré en STM sur feuillet de graphène transféré sur cuivre, une partie sera également consacrée à ce substrat.

9.1. Auto-assemblage sur graphite

Certaines entités moléculaires peuvent créer des réseaux bi-dimensionnels en maximisant leurs interactions avec la surface d'adsorption par physisorption. La physisorption fait intervenir des interactions faibles entre les adsorbats et la surface qui ne permettent pas la création de liaisons chimiques comme dans le cas précédent des espèces thiolées sur or.

270. U. JUNG et al. *Langmuir*, **26**, 13913–13923, 2010.

318. D. BLÉGER. *Nanostructuration du graphite HOPG par des auto-assemblages moléculaires organiques : du contrôle de l'organisation bidimensionnelle à la construction d'édifices tridimensionnels*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2008.

9.1.1 Le substrat de graphite

Le graphite ou plutôt HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) est une surface semi-métallique, facilement clivable, qui a l'avantage de former de très grandes terrasses, supérieures à plusieurs centaines de nanomètres de côté. Cet avantage en fait une surface de prédilection pour les observations de réseaux moléculaires en microscopie à effet tunnel. Mais il n'est pas possible de créer une liaison chimique entre la surface et la majorité des groupements fonctionnels moléculaires.

La surface du graphite est constituée d'une superposition de mono-feuillets de graphène interagissant entre eux par des forces de Van der Waals. La maille adoptée par les atomes de carbone est hexagonale. L'imagerie STM présente par contre un réseau hexagonal centré qui n'est donc pas celui attendu théoriquement (voir figure 9.4). L'explication proviendrait de la non-équivalence électronique entre les atomes du feuillet supérieur situés au-dessus d'un atome du feuillet inférieur, et ceux qui sont situés au-dessus d'un « vide ». La distance entre deux atomes équivalents étant de $2,46 \text{ \AA}$. Une autre interprétation de ce phénomène est également possible : selon que l'atome se situe au-dessus ou non d'un vide, la pointe n'exerce pas tout à fait la même pression, et l'élasticité des atomes de surface pourrait également expliquer ce contraste.

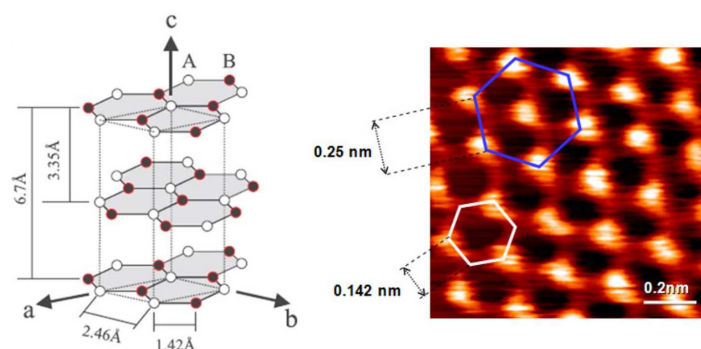


Figure 9.4 — Représentation schématique de la superposition des feuillets composants le graphite permettant ainsi une non-équivalence des atomes de carbones. Image STM obtenue d'une surface de graphite présentant un réseau hexagonal centré de paramètre de maille $2,46 \text{ \AA}$ ^{99,319}.

Il est possible de fabriquer et d'observer des monocouches physisorbées aux conditions ambiantes, sous ultra-haut vide ou encore à l'interface liquide-solide. Ce dernier cas, qui nous concerne davantage, implique qu'en choisissant spécifiquement la molécule et le solvant organique de type alcane (typiquement phenyloctane), on peut alors obtenir ce type de système auto-assemblé par simple dépôt in-situ d'une goutte de molécules solvatées.

9.1.2 Alcane linéaires sur HOPG

Le cas de l'adsorption par physisorption d'alcane linéaires est un cas d'étude dit d'« école », car il permet de mettre en évidence la manière dont les chaînes aliphatiques s'épitaxient sur le graphite, et par extension, sur les feuillets de graphène (partie suivante). Le modèle d'organisation de ces chaînes est celui de Groszek³²⁰.

Lorsque la molécule d'alcane est « étendue » sur le graphite, son squelette carboné est aligné parallèlement à la surface de sorte que les atomes d'hydrogène les plus proches du graphite occupent à peu près le centre d'un motif hexagonal de celui-ci. Les chaînes s'adsorbent parallèlement entre elles à une distance $a = 4,26 \text{ \AA}$ imposée par le graphite. L'interaction entre chaînes est d'autant plus forte que le nombre de groupements méthylènes en vis-à-vis est élevé (voir figure 9.5).

318. F. ATAMNY et al. *Appl. Phys. A.*, **71**, 441-447, 2000.

320. A.J. GROSZEK. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **314**, 473-498, 1970.

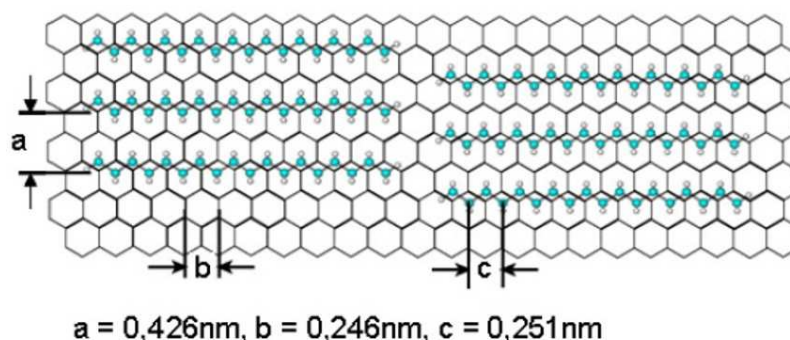


Figure 9.5 – Modèle de l'adsorption sur graphite d'alcane linéaires $C_{18}-H_{38}$. La distance $a = 4,26 \text{ \AA}$ correspond à la distance entre chaînes adjacentes, $b = 2,46 \text{ \AA}$ représente la distance entre motifs successifs du graphite et $c = 2,51 \text{ \AA}$ correspond à la longueur d'un motif C-C-C.³²¹

En microscopie à effet tunnel, il est possible d'observer une structure lamellaire constituée de chaînes rectilignes orientées dans la direction $\langle 100 \rangle$ du HOPG^{322–324} (figure 9.6). Celles-ci sont également observées pour des alcane fonctionnalisés à tête alcool, amine, soufrée, bromée, ... Les interactions entre groupes de tête impliquent simplement un angle d'orientation différent par rapport à l'axe de la lamelle^{321,325} (figure 9.7).

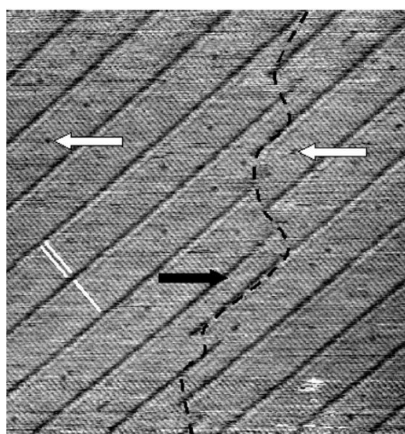


Figure 9.6 – Image STM du mélange de deux alcane linéaires $C_{17}H_{36}/C_{36}H_{74}$ sur graphite. La ligne en pointillés représente la limite entre deux domaines. Les flèches blanches indiquent la présence de défauts au milieu des lamelles formées par le $C_{36}H_{74}$. La flèche noire met en évidence une lamelle formée par des $C_{17}H_{36}$. Les lignes blanches illustrent l'interdigitation des chaînes de l'arrangement du $C_{36}H_{74}$.³²³

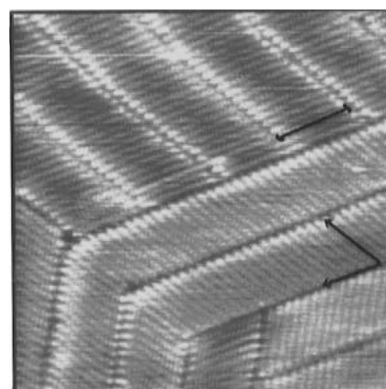


Figure 9.7 – Image STM de l'assemblage d'alcane à tête OH ($C_{30}H_{61}OH$) à l'interface liquide-solide sur graphite. L'orientation des molécules est ici de 60° par rapport à l'axe de la lamelle (lignes noires)³²⁴.

Il existe un effet dit de commensurabilité entre les longueurs des chaînes et l'arrangement atomique du substrat. En effet, au-delà d'une certaine longueur les deux structures ne peuvent plus s'ajuster car leur périodicité devient trop différente. Un zig-zag C-C-C a une longueur de $2,51 \text{ \AA}$ et celle entre les motifs du graphite est de $2,46 \text{ \AA}$ (figure 9.5). Cette différence faible implique qu'il faudrait une chaîne aliphatique comportant environ 51 atomes de carbone pour que ce désaccord soit supérieur à une maille et puisse être directement mis en évidence (soit pour une chaîne de longueur de $12,3 \text{ nm}$ environ). Il n'est donc jamais pris en compte.

322. G. WATEL et al. *Surf. Science Lett.*, **281**, 297–302, 1993.

323. F. THIBAUDAU et al. *Surf. Science Lett.*, **281**, 303–307, 1993.

324. J. COUSTY et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 599–603, 2003.

321. Q. CHEN et al. *Surface Science*, **605**, 1256–1266, 2008.

325. D.M. CYR et al. *J. Phys. Chem.*, **100**, 13747–13759, 1996.

Le modèle d'organisation des alcanes linéaires est ici présenté car il permet d'expliquer l'assemblage d'un grand nombre de dérivés sur le graphite. En effet les « briques » moléculaires généralement utilisées incluent une ossature plutôt rigide sur laquelle des substituants latéraux, typiquement des chaînes aliphatiques, sont greffés afin de faciliter les interactions avec le graphite et renforcer les interactions intermoléculaires de Van der Waals^{326–330}. Ces chaînes périphériques s'auto-assemblent généralement de la même manière que les alcanes linéaires (interdigitation). Le nombre de chaînes alkyles ainsi que leur position sur l'ossature rigide, permettent de contrôler la densité et l'organisation des molécules en surface.

Ainsi, le système du « clip » moléculaire, dérivé de tri-stilbène ou TSB, vérifie ces conditions. Plusieurs thèses ont déjà été consacrées à ce système « clip »^{99,331} et ont montré que son auto-assemblage suit strictement le modèle de Groszek des alcanes linéaires sur graphite (figure 9.8).

De manière intéressante, il a été démontré que le nombre de chaînes latérales modifie l'organisation en surface (figure 9.9). On peut donc réaliser des systèmes plutôt dimères, polymères ou nanoporeux avec respectivement les systèmes dits à un, deux ou trois « clips » moléculaires, selon que deux, quatre ou six chaînes soient greffées sur l'entité centrale. La position du greffage de ces chaînes sur l'entité stilbène influence également l'auto-organisation résultante⁹⁹.

✱ Les systèmes nanoporeux sont un cas de système physisorbé extensivement étudié notamment pour leur intérêt applicatif (réalisation de capteurs par exemple) car ils peuvent créer des systèmes « hôte-invité ». Les nanopores servent de matrice hôte pour immobiliser une autre espèce moléculaire, l'invitée. Ainsi différentes revues sont consacrées à ce sujet^{333–335} et certaines illustrent, par exemple, la possibilité de moduler la taille des pores formés par la modification des interactions entre molécules³³⁶, ou par l'insertion de différents types de molécules invitées³³⁷. Plus générale, une revue³³⁸ présente l'influence des interactions entre molécules sur les arrangements formés.

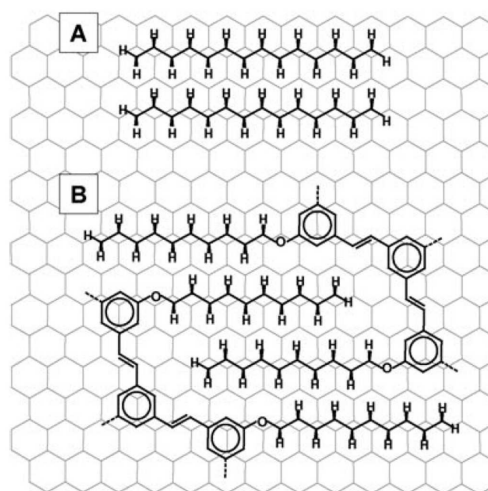


Figure 9.8 — schéma A : adsorption des alcanes linéaires sur graphite; schéma B : modèle de Groszek conservé pour le clip moléculaire³³².

326. D.M. CYR et al. *Chem. Mater.*, **8**, 1600–1615, 1996.

327. X. QIU et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5550–5556, 2000.

328. N. KATSONIS et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13682–13683, 2003.

329. M.E. STAWASZ et al. *Langmuir*, **19**, 10139–10151, 2003.

330. J. ADISOEJOSO et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7353–7357, 2009.

99. G. SCHULL. *Dynamique d'auto-assemblages moléculaires bidimensionnels*. Physique de l'état condensé. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2006.

331. C. ARRIGONI. *Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2010.

331. D. BLÉGER et al. *Angew. Int. Int. Ed.*, **46**, 704–707, 2007.

333. X. MA et al. *J. Mater. Chem.*, **18**, 2074–2081, 2008.

334. L. KAMPSCHULTE et al. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14074–14078, 2005.

335. J.A.A.W. ELEMANS et al. *Soft Matter*, **5**, 721–735, 2009.

336. H-J. YAN et al. *Phyl. Trans. R. Soc. A*, **371**, 20120302, 2013.

337. Y. SHEN et al. *J. Mater. Chem.*, **21**, 8787(5), 2011.

338. M.M.S. ABDEL-MOTTALEB et al. *J. Mater. Chem.*, **15**, 4601–4615, 2005.

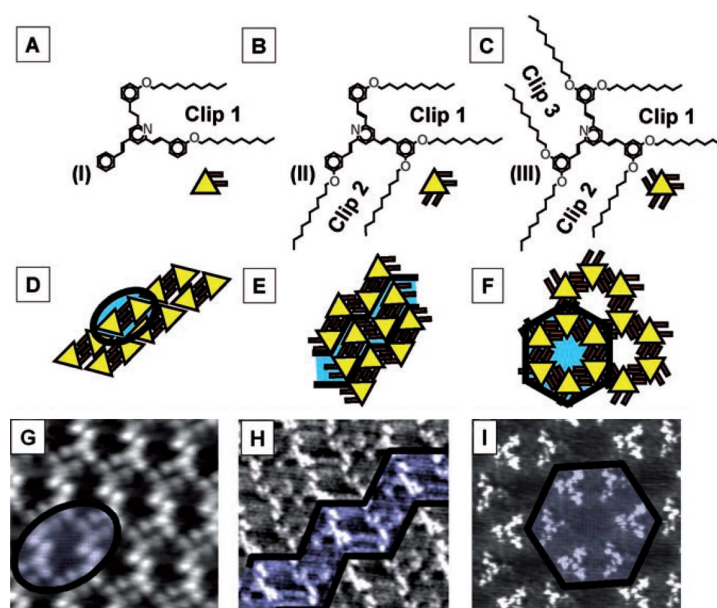


Figure 9.9 – Différents réseaux obtenus à partir de la même entité moléculaire : seul le nombre de chaînes greffées varie. On obtient ainsi des structures de type dimères (A, D, G), polymères (B, E, H) ou nanoporeux (C, F, I) - conditions des images STM : $V_t \approx -1$ V et $I_t \approx 15$ pA ; G : $7,8 \times 7,3$ nm², H : $8,1 \times 7,5$ nm², I : $8,9 \times 8,3$ nm²³³¹

9.1.3 Paramètres influants

Dans le cas des systèmes physisorbés, l'ensemble de la molécule interagit avec le substrat par l'intermédiaire d'interactions faibles. Les molécules tendent généralement à former les arrangements les plus denses possibles pour que l'énergie d'adsorption par unité de surface soit maximale³³⁹.

La formation des réseaux moléculaires 2D physisorbés résulte typiquement des forces faibles non covalentes de Van der Waals, électrostatiques, hydrogène, $\pi - \pi$...³⁴⁰. La stabilité de l'auto-assemblage dépend donc, encore une fois, de la compétition entre les interactions molécule-molécule et molécule-substrat. Dans le cas plus particulier de l'interface liquide-solide, il faut également prendre en considération les interactions molécules-solvant. Ainsi, les interactions avec le substrat doivent être suffisamment importantes vis-à-vis de leur énergie de solvation, afin de permettre une cohésion de la monocouche, et donc permettre une observation par STM. Mais ces interactions avec le substrat de graphite doivent également être suffisamment faibles pour que les molécules restent mobiles en surface. En effet, sans mobilité, l'adsorbat moléculaire s'ancre en surface mais ne peut plus interagir de manière favorable avec les molécules voisines. Or, ces interactions molécule/molécule, basées notamment sur la reconnaissance de certains groupes fonctionnels entre eux, sont nécessaires à la formation d'une structure organisée, ou réseau moléculaire.

De nouveau, la résultante des processus d'auto-assemblages moléculaires dépend de différents facteurs : la nature des groupements fonctionnels évidemment, leurs longueurs et leur positionnement au sein de l'entité constitutive (rappel figure 9.9), le solvant, la concentration³³¹, la température^{341,342}.

Effet de chiralité :

Le confinement des molécules en deux dimensions peut induire de nombreux phénomènes de chiralité en particulier à l'interface liquide-solide³⁴³. La chiralité implique qu'une molécule, ou un domaine moléculaire formé, n'est pas superposable à son image miroir par

339. F. CHARRA et al. *P.R.L.*, **80**, 1682–1685, 1998.

340. K.S. MALI et al. *Phyl. Trans. R. Soc. A*, **371**, 20120304, 2013.

341. A. BELLEC et al. *J. Chem. Phys.*, **134**, 124702, 2011.

342. L. KAMPSCHULTE et al. *J. A. C. S.*, **128**, 15644–15651, 2006.

342. S. DE FEYTER et al. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 520-531, 2000.

rotation ou par translation dans le plan de la surface. Ainsi, des molécules chirales mais aussi achirales peuvent former des domaines chiraux en surface. Ce caractère chiral semble être influencé notamment par la longueur des chaînes alkyles³⁴⁴.

Comme nous le verrons par la suite, nous avons rencontré quelques difficultés liées à l'absorption optique du graphite (chapitre 3 - « études optiques »). C'est pourquoi, nous nous sommes également intéressés au substrat de graphène.

9.2. Auto-assemblage sur graphène

En 2004, K.S. Novoselov et A.K. Geim ont montré la possibilité d'obtenir très simplement des feuillets de graphène à partir d'une exfoliation par ruban adhésif d'un substrat de graphite^{345,346}. La caractérisation des propriétés de cette surface ainsi exfoliée leur a permis d'obtenir le prix Nobel de Physique en 2010. Depuis, de nombreuses communautés se sont tournées vers cette « nouvelle » surface car il est bien connu que le graphène possède des particularités physiques peu courantes (matériau parmi les plus résistants, coefficient d'expansion thermique négatif, grande mobilité des porteurs de charges, peu d'absorption optique (environ 2,3% de la lumière visible)...). Sa grande conductivité le rend notamment très intéressant pour l'intégration dans des structures électroniques à hautes fréquences, ou encore pour la réalisation de CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). De plus, le fait que ce soit un semi-métal, quasi transparent et flexible le pose comme candidat potentiel en remplacement des électrodes d'Oxyde d'Indium et d'Etain (Indium-Tin-Oxyde ou ITO) notamment dans les cellules photovoltaïques ou dans les OLED (Organic Light-Emitting Diode). Son intégration dans des systèmes photoniques et opto-électroniques semble également prometteuse.

9.2.1 Le substrat de graphène

Le graphène est un mono-feuillet d'atomes de carbones hybridés sp^2 . Les atomes sont liés par des liaisons covalentes et la distance interatomique est de 1,42 Å. D'un point de vue cristallographique, il est formé d'une maille élémentaire triangulaire comportant deux atomes par maille (figure 9.10). Il s'agit d'un cristal bi-dimensionnel dont l'existence avait été déclarée impossible notamment par Peierls et Landau en 1930 puis par Mermin et Wagner en 1968. Pour stabiliser son existence, le feuillet ondule sur des distances d'une trentaine d'atomes³⁴⁷. Ses électrons de conduction sont à la fois relativistes et quantiques car leur vitesse de propagation est celle de la lumière, ce qui implique une masse nulle. Il s'agit d'un semi-métal car la différence d'énergie entre bandes de valence et de conduction est nulle (au niveau de Fermi).

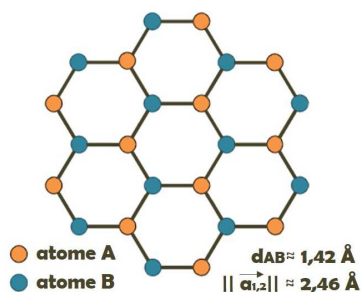


Figure 9.10 – Représentation de la maille cristallographique du graphène avec les atomes A et B ne possédant pas le même voisinage électronique. Les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 correspondent aux vecteurs du réseau de Bravais et ont une norme d'environ 2,46 Å. La distance interatomique est d'environ 1,42 Å.

343. N. KATSONIS et al. *J. Mater. Chem.*, **18**, 2065-2073, 2008.

345. A.K. GEIM et al. *Nature Materials*, **6**, 183-191, 2007.

346. A.K. GEIM. *Science*, **324**, 1530-1534, 2009.

347. J-N. FUCHS URL : www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf/presentation_26mars2009.pdf

9.2.2 Les techniques d'obtention du graphène

Exfoliation mécanique

Il s'agit de la première technique utilisée pour isoler des films de graphène. Les avantages de cette technique sont sa simplicité et son faible coût de mise en œuvre même si certains paramètres empiriques influencent la qualité des feuillets obtenus : adhésion du ruban adhésif et temps d'exfoliation³⁴⁸. Généralement cette méthode permet d'obtenir seulement quelques couches et monocouches de graphène de nature monocristalline. Ces feuillets sont de meilleure qualité que les autres méthodes car ils possèdent très peu de défauts structuraux. Néanmoins, le nombre de couches produits ainsi que la taille des domaines cristallins ne sont pas contrôlables.

A partir de la modification chimique du graphite

Il est possible d'obtenir des feuilles de graphite en suspension colloïdale à partir d'oxydes de graphite par exemple³⁴⁹. Ensuite, ces feuilles sont réduites thermiquement ou chimiquement en graphène. Cette technique permet une production de masse mais les films de graphène ainsi créés sont généralement contaminés d'oxygène résiduel et possèdent de nombreux défauts. Ce type de surface n'est donc pas adaptée par exemple aux mesures de transports.

Par épitaxie sur SiC

Cette méthode a été développée par le groupe de De Heer. Le grandissement par épitaxie de graphène sur SiC(0001) se réalise à de très hautes températures (1000-1600 °C) pour sublimer les atomes de silicium et permettre la graphitisation des atomes de carbones restant en surface³⁵⁰. Bien qu'assez coûteux, le graphène ainsi formé montre une grande mobilité de ses porteurs de charge, notamment sur quelques feuillets. Il peut donc être utilisé pour les fréquences radio et TéraHertz. Il a été possible d'exfolier des couches de ce type de graphène³⁵¹.

Par dépôt par vapeur chimique

Cette méthode permet de produire des feuillets de grandes dimensions, de bonne qualité et à un coût minimal. Elle est utilisable industriellement et il est d'ailleurs possible d'acheter du graphène ainsi créé sur feuilles de cuivre. Le problème général de cette technique est que les films obtenus sont polycristallins ce qui peut affecter leurs propriétés de transports de charge et leur comportement mécanique.

La formation de graphène en surface de métaux de transition est en fait connue depuis longtemps par les physiciens des surfaces. En effet, lorsque certains métaux comme le platine ou le rubidium sont chauffés à de très hautes températures, des couches graphitiques se forment en surface suite à la ségrégation des atomes de carbones du massif³⁵². Mais c'est à partir des travaux de K.S. Novoselov et A.K. Geim que les techniques dites de CVD (Chemical Vapor Deposition) ont été améliorées pour créer du graphène monofeuillet de très bonne qualité³⁵³. Dans ce type de procédé, les surfaces métalliques sont exposées à un flux d'hydrocarbures dans une chambre ultra vide. Les facteurs clés pour gouverner ce procédé incluent l'efficacité de catalyse, les précurseurs utilisés, la puissance du flux d'hydrocarbures, la température, la pression et le temps de formation. Ainsi, un procédé CVD se décompose en quatre grandes étapes³⁵⁴ (voir figure 9.11)

348. C. CAO et al. *J. Mater. Res.*, **29**, 338–347, 2014.

349. J.R. POTTS et al. *Polymer*, **52**, 5–25, 2011.

350. P. SUTTER. *Nature Materials*, **8**, 171–172, 2009.

351. C. MATTEVI et al. *J. Mater. Chem.*, **21**, 3324–3334, 2011.

352. M. BATZILL. *Surf. Sci. Reports*, **67**, 83–115, 2012.

353. Y. ZHANG et al. *Accounts of chemical research*, **46**, 2329–2339, 2012.

354. K. YAN et al. *Accounts of chemical research*, **46**, 2263–2274, 2013.

- A. l'adsorption puis la catalyse par la surface des gaz précurseurs
- B. la diffusion et la dissolution des espèces de carbones à la surface et dans le massif
- C. la ségrégation des atomes de carbones dissous à la surface métallique
- D. la nucléation puis le grandissement du graphène

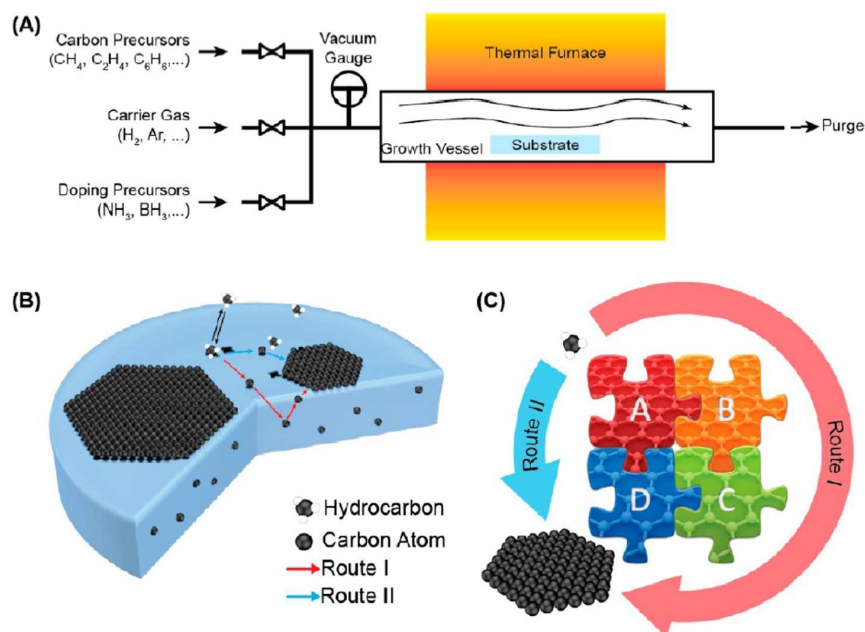


Figure 9.11 — (A) : schéma caractéristique d'un procédé de CVD permettant la création de graphène. (B) : étapes élémentaires du procédé CVD. La flèche rouge représente le cas des substrats à forte affinité avec le carbone (voie I) alors que la flèche bleue correspond au cas de substrats présentant de faibles affinités (voie II). (C) : illustration schématique de l'ingénierie du procédé dans lequel les quatre étapes sont connectées. Les deux voies permettant la création du graphène à partir des précurseurs hydrocarbonés sont représentées³⁵³.

Pour les métaux qui possèdent une très faible affinité avec le carbone, comme le cuivre, les étapes 2 et 3 (la dissolution et donc la ségrégation) ne peuvent se réaliser. Dans ce cas, la décomposition des hydrocarbures est directement suivie par la formation du graphène réalisée simplement par diffusion des atomes en surface. D'une manière générale ces deux voies existent dans tous les procédés CVD mais leur importance relative varie selon les propriétés du substrat métallique utilisé. Ceci va d'ailleurs déterminer la morphologie et la qualité des films de graphène formés.

Ainsi, on peut trouver des procédés CVD sur plusieurs métaux : Ru, Ir, Co, Re, Rh, Ni, Pt, Pd, Cu, Au, Ag... Selon les substrats utilisés, il y a un désaccord de maille entre le graphène et le substrat. Il est inférieur à 1% pour le Co et le Ni. Mais pour le Pt, le Pd, le Ru, l'Ir, il devient supérieur à 1% ce qui cause l'apparition de moirés qui peuvent modifier les énergies d'adsorptions de monocouches moléculaires (voir partie auto-assemblage sur graphène 9.2.3). Dans le cas du graphène CVD/Cu, la présence de nombreux joints de domaine implique différentes orientations pour le feuillet de graphène. Des effets de moirés peuvent donc être également observés^{355,356}.

Les échantillons sur lesquels j'ai eu l'occasion de travailler correspondent à des dépôts de graphène CVD sur cuivre. Il s'agit des dépôts, avec ceux réalisés sur Ni, les plus facilement transférables sur substrat transparent puisque le cuivre possède une faible affinité avec les atomes de carbones. Ce type d'échantillon est de plus disponible commercialement. Si l'on se réfère à différentes études, le graphène CVD sur cuivre est essentiellement monofeuillet (pic Raman) sur de grands domaines. Par contre le substrat de cuivre est majoritairement polycristallin ce qui implique de grandes rugosités (voir figure 9.12).

355. H.I. RASOOL et al. *JACS*, **133**, 12536–12543, 2011.

356. N. RECKINGER et al. *Nano Research*, **7**, 154–162, 2014.

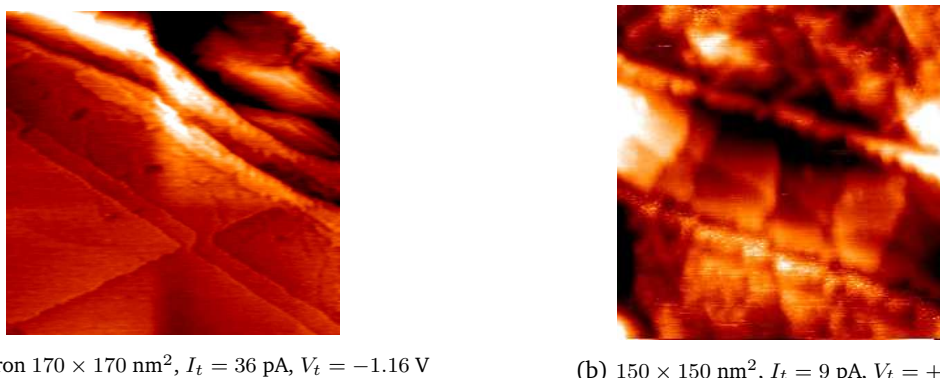
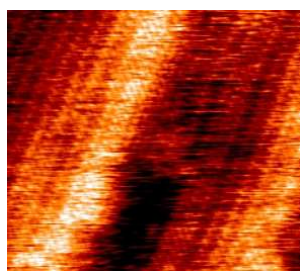
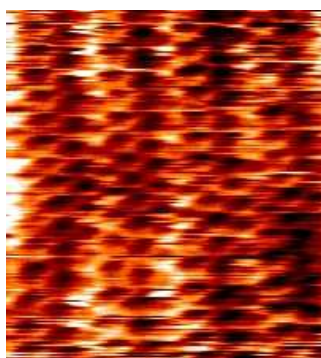
(a) environ $170 \times 170 \text{ nm}^2$, $I_t = 36 \text{ pA}$, $V_t = -1.16 \text{ V}$ (b) $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $I_t = 9 \text{ pA}$, $V_t = +0.8 \text{ V}$

Figure 9.12 – Aspects du g-CVD/Cu en STM à l'interface liquide-solide. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont réalisés sur des échantillons réalisés par V. Bouchiat de l'institut Néel de Grenoble.



(a) Moiré laissant apparaître des lignes espacées d'environ 1 nm et qui est assez proche de celui déjà observé sur une face 100 du cuivre³⁵⁴ - environ $19 \times 22 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_t = +1 \text{ V}$.



(b) Apparition du réseau de graphène (cavité telle qu'environ 0.15 nm entre atomes) mais dont l'apparition est modulée par un moiré dont les lignes sont espacées d'environ 0.7 nm - ce type d'apparence est assez courant, ici nous sommes très proches de la surface (fort I , faible V) environ $3 \times 3 \text{ nm}^2$, $I_t = 300 \text{ pA}$, $V_t = -0.3 \text{ V}$.

Figure 9.13 – Différents moirés du g-CVD/Cu aperçus à l'interface liquide-solide.

Transfert du graphène

La méthode la plus courante pour transférer du graphène formé par CVD consiste à le recouvrir par une fine couche de polyméthyl méthacrylate (PMMA) et de le cuire à 120°C pour évaporer le solvant. Ensuite, la couche de métal est enlevée en immergeant le substrat dans un bain d'attaque chimique, laissant alors simplement le film de PMMA et graphène flotter dans la solution. Le film est rincé à l'eau désionisée puis transféré sur le substrat voulu. Enfin, un rinçage à l'acétone permet d'éliminer le PMMA^{351,353}. Cette méthode est adaptée pour le transfert de graphène CVD sur nickel et cuivre vers des substrats de verre, de silice et de polyéthylène terephthalate (PET)³⁵³. L'étape du transfert reste encore à maîtriser puisqu'elle crée de nombreuses craquelures du feuillet de graphène, ce qui affecte ses différentes propriétés en introduisant de nombreux joints de grain.

✱ Le protocole présenté ci-dessus est issu de revues datant de 2010³⁵¹ et 2012³⁵³. Etant donné le nombre d'études concernant le graphène et même les moyens de le transférer sur d'autres substrats, il est donc très probable que certaines étapes de cette méthode aient, depuis, été optimisées pour permettre un transfert de meilleur qualité. Ce type de substrat est d'ailleurs disponible commercialement.

9.2.3 Auto-assemblages moléculaires en STM

Afin d'envisager l'intégration du graphène en tant que composant opto-électronique, il est nécessaire de comprendre les interactions entre molécules photo-actives et graphène. Ce type de fonctionnalisation peut en effet à la fois modifier les propriétés de relaxation moléculaire mais aussi modifier le dopage du feuillet (Surface Chemical Doping). Ainsi, on trouve déjà

d'assez nombreux cas d'études d'auto-assemblages moléculaires sur graphène³⁵⁷. Les mêmes paramètres que ceux déjà précédemment annoncés vont de nouveau influencer les structures résultantes : les forces relatives adsorbat/adsorbat et adsorbat/surface, les tailles et symétries relatives des molécules et du substrat (accords entre la maille du réseau moléculaire avec la maille du graphène conjuguée éventuellement à celle de la surface métallique sous-jacente). La majorité des études rapportées dans la littérature ont été conduites sous ultra-haut vide.

Sous ultra-vide

On trouve essentiellement des auto-assemblages réalisés sur du graphène épitaxié sur SiC^{358–363}. La question du découplage électronique réseau moléculaire/graphène est ainsi soulevée. Dans l'équipe de G. Dujardin, des transferts de charges entre des dérivés de PTCDI et le substrat de g-SiC sont démontrés par spectroscopie tunnel³⁶⁰ et une différence de comportement est observée entre dimères et monomères, les dimères semblant beaucoup plus interagir avec la surface (pas de diffusion). Par contre, des molécules de structure proche de PTCDA ont montré dans une autre équipe un découplage électronique par cette même méthode^{358,359}.

On peut trouver également des cas d'auto-assemblages sur Rhodium³⁶⁴, Ruthénium^{365–367}, Platine³⁶⁸, Iridium³⁶⁹... L'auto-assemblage observé n'est pas toujours identique à celui obtenu sur graphite, et notamment dans le cas de surfaces de Ruthénium. En effet, un effet de moiré important entre graphène et métal implique la présence d'importantes corrugations qui provoquent des variations de l'énergie d'adsorption moléculaire^{365,366}. Les travaux de Roos et al. ont montré que ces variations peuvent excéder les interactions inter-moléculaires, notamment sur les sites vallées, moins énergétiquement favorables (rappel des sites d'adsorption page 49). Ainsi, des SAMs formées par de faibles interactions intermoléculaires vont présenter des défauts d'organisation aux sites vallées (voir figure 9.14). Cet effet, par contre, n'est pas observé par les mêmes auteurs dans le cas d'auto-assemblages de PTCDA puisque ceux-ci forment un réseau moléculaire régi par de fortes interactions intermoléculaires (liaisons H). Dans ce cas, les structures observées deviennent similaires à celles obtenues sur HOPG³⁶⁵. Ce type de surface g-CVD/Ru semble par ailleurs interagir fortement avec certaines molécules en leur conférant un moment magnétique³⁶⁷.

Le cas d'auto-assemblages sur graphène CVD/Cu semble avoir fait l'objet d'un moins grand nombre d'études ce qui peut, peut-être, être expliqué par la polycristallinité du cuivre qui rend l'imagerie STM assez difficile^{370,371}. Il a été remarqué que le feuillet de graphène pouvait conserver une continuité au-delà des marches de la surface métallique permettant ainsi la continuité des réseaux moléculaires (cette observation est également valable pour le g-CVD/Ru et le g-CVD/Rh).

357. G. HONG et al. *Nano Today*, **8**, 388–402, 2013.

358. J.D. EMERY et al. *Surf. Sci.*, **605**, 1685–1693, 2011.

359. Q-H. WANG et al. *Nature Chemistry*, **1**, 206–211, 2009.

360. H. YANG et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 1939(8), 2013.

361. A. DESHPANDE et al. *JACS*, **134**, 16759–16764, 2012.

362. H.J. KARMEI et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 270–274, 2014.

363. A.T.S. WEE et al. *Phys. Scr.*, **T146**, 014007(7), 2012.

364. A.J. POLLARD et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1794–1799, 2010.

365. M. ROOS et al. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2**, 365–373, 2011.

366. H. ZHOU et al. *Nano Research*, **6**, 131–137, 2013.

367. M. GARNICA et al. *Nature Physics*, **9**, 368–374, 2013.

368. R. ADDOU et al. *Langmuir*, **29**, 6354–6360, 2013.

369. P. JÄRVINEN et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 13320–13325, 2014.

370. Y. OGAWA et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 21849–21855, 2013.

371. M. JUNG et al. *Nanoscale*, **6**, 11835–11840, 2014.

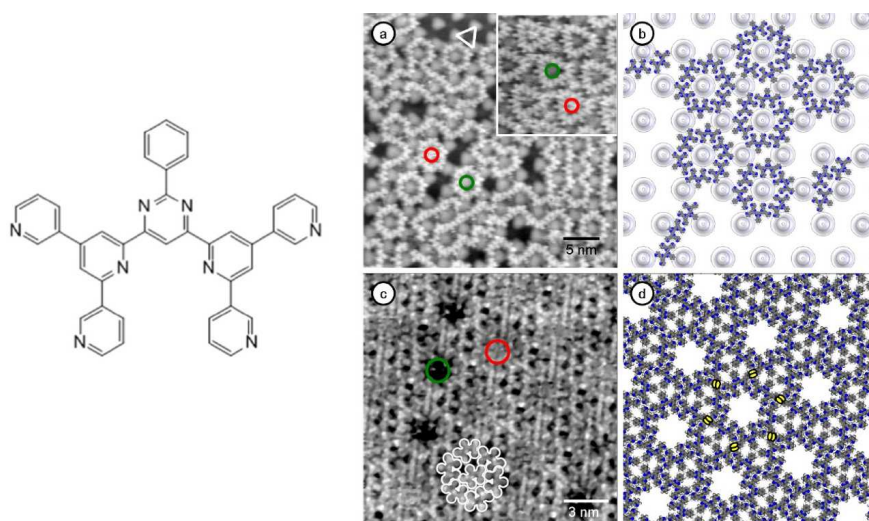


Figure 9.14 – Molécule utilisée et comparaison des réseaux obtenus sur g-CVD/Ru (haut - $35 \times 35 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = -2.36 \text{ V}$, 115K) et sur HOPG (bas - $17 \times 17 \text{ nm}^2$, $I_t = 30 \text{ pA}$, $V_t = -2.36 \text{ V}$, 300K). L'agrandissement (haut - $9 \times 9 \text{ nm}^2$) montre une structure triangulaire avec des cavités aléatoirement remplies (rouge) ou vides (vert). En haut à droite est présenté le modèle de l'adsorption sur le graphène prenant en compte la gêne stérique. En bas, l'auto-assemblage sur HOPG montre un réseau hexagonal sans espace entre les hexagones. Le modèle utilisé montre que chaque molécule partage deux liaisons hydrogènes avec les hexagones voisins (ellipses jaunes)³⁶⁴.

Interface liquide/solide

Les études menées dans le groupe de De Feyter semblent être le seul cas rapporté d'observation de monocouches moléculaires en STM à l'interface liquide/solide et à l'air par AFM³⁷². Dans cet article, l'auto-assemblage d'un réseau nanoporeux est comparé pour différents types de graphène : exfolié mécaniquement puis transféré sur un substrat de mica (étudié à l'air par AFM), épitaxié sur SiC (STM interface liquide/solide et AFM à l'air), ainsi que formé par CVD sur cuivre (STM interface liquide/solide).

9.3. Auto-assemblage du « clip » moléculaire sur graphène

Le cas présenté ici est le système à trois clips ayant la particularité de former des réseaux en « nid d'abeilles » (rappel figure 9.9). Nous l'appellerons par la suite le TSB-3,5, cette dénomination permet de décrire la position des chaînes aliphatiques sur l'entité TSB. Cette formation présente des structures d'auto-organisation pouvant être ajustées avec la longueur de ces chaînes, ce qui permet notamment d'ajuster le diamètre des pores formés (voir figure 9.15). Ce réseau en « nid-d'abeilles » permet également de réaliser un système hôte-invité^{332,373}. La capacité de modulation des pores permettant notamment une sélection par la dimension des molécules invitées.

9.3.1 Interface liquide/solide

À l'interface liquide-solide, nous avons donc observé que le réseau formé par ces TSB-3,5 suit exactement le modèle de Groszek puisque nous retrouvons les mêmes structures que celles précédemment observées sur HOPG^{99,331} (figure 9.16).

On peut tout de même noter qu'une différence de contraste, et donc de comportement électronique, est observée entre les structures formées sur graphite et sur le feuillet de graphène. Sur HOPG, en règle générale, une molécule sur deux est imagée avec un contraste différent (figure

372. B. LI et al. *ACS Nano*, **7**, 10764–10772, 2013.

373. G. SCHULL et al. *Nano Letters*, **6**, 1360–1363, 2006.

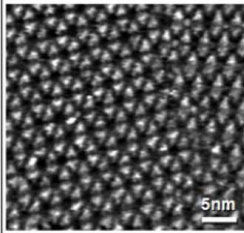
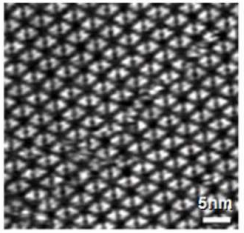
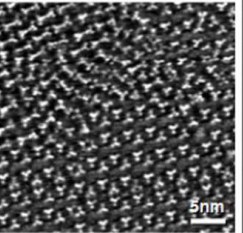
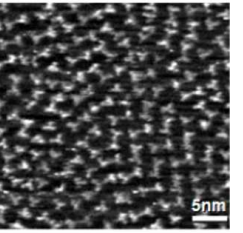
Longueur des chaînes	C8	C10	C12	C14
Images STM				
Organisations	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles »	« Nid d'abeilles » + « Chevrons »	« Chevrons »
Paramètres « nid d'abeilles » expérimentaux	$\theta = 14 \pm 1^\circ$ $ \vec{X} = 3,3 \text{ nm} \pm 0,2 \text{ nm}$	$\theta = 7 \pm 1^\circ$ $ \vec{X} = 3,9 \pm 0,2 \text{ nm}$	$\theta = 0 \pm 1^\circ$ $ \vec{X} = 4,3 \pm 0,2 \text{ nm}$	-
Paramètres « nid d'abeilles » théoriques	$\theta = 14,2^\circ$ $ \vec{X} = 3,5 \text{ nm}$	$\theta = 6,4^\circ$ $ \vec{X} = 3,8 \text{ nm}$	$\theta = 0^\circ$ $ \vec{X} = 4,2 \text{ nm}$	$\theta = 5,6^\circ$ $ \vec{X} = 4,6 \text{ nm}$

Figure 9.15 — Comparatif des paramètres de maille obtenus expérimentalement et théoriques à partir du modèle établi pour différentes longueurs de chaînes de la molécule TSB 3,5.⁹⁹

9.16). Cet effet est attribué à la non équivalence des atomes de carbones du feuillet supérieur sur lequel se réalise l'auto-assemblage (un atome sur deux est imagé - paragraphe « substrat de graphite », page 180). Or ici, sur g-CVD/Cu, toutes les molécules apparaissent avec le même contraste : cette observation semble donc confirmer cette proposition puisque nous avons ici un monofeuillet où tous les atomes de carbones sont généralement imagés de la même façon.

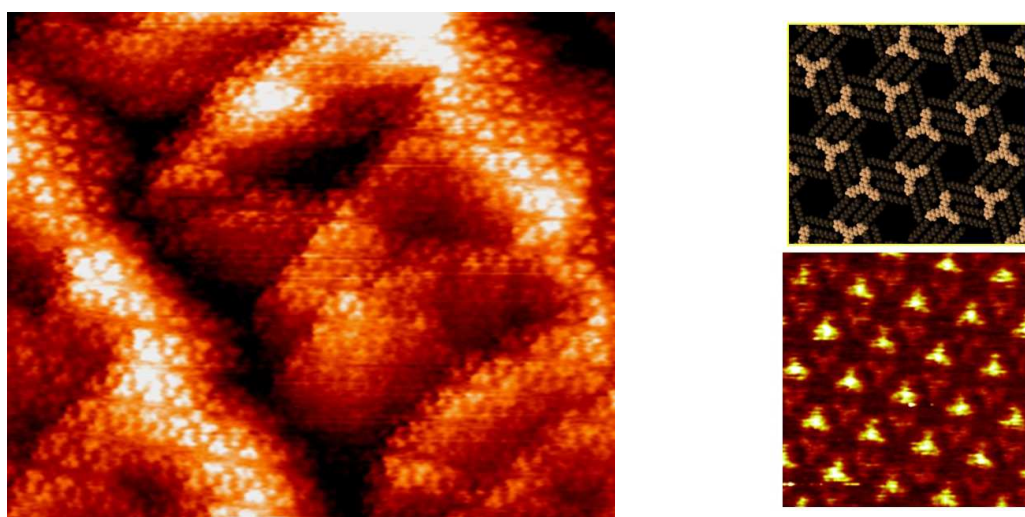


Figure 9.16 — Images STM à l'interface liquide-solide du réseau nano-poreux formé par les TSB-3,5 sur graphène CVD/Cuivre (gauche - $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = -0.7 \text{ V}$) et sur HOPG (en bas à droite - $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $I_t = 8 \text{ pA}$, $V_t = -0.8 \text{ V}$, image de C. Arrigoni). Le modèle moléculaire présenté en haut à droite est celui de l'assemblage du réseau nanoporeux sur HOPG. L'assemblage sur g-CVD/Cu correspond tout à fait au modèle établi sur HOPG. La différence flagrante entre assemblage sur graphène et sur HOPG se situe sur le contraste avec lequel apparaissent les molécules de TSB : le contraste est uniforme sur le graphène, alors qu'une molécule sur deux est imagée sur HOPG. De plus, dans le cas de l'assemblage sur graphène, les domaines moléculaires sont très vastes puisqu'ils vont au-delà des rugosités du substrat de cuivre, ce qui souligne la continuité du feuillet de graphène.

De la même manière que d'autres groupes, on peut également remarquer que le feuillet de

graphène conserve une continuité au-delà des « marches » du cuivre puisque le réseau moléculaire n'est pas interrompu.

Les études menées dans le groupe de De Feyter et réalisées à l'interface liquide-solide, mettent en évidence quelques différences d'auto-assemblage sur le graphite et sur des feuillets de graphène³⁷². Dans le cas du graphène épitaxié sur SiC, une molécule possédant des chaînes périphériques de 12C permet la formation de réseaux similaires à ceux observés sur HOPG, mais aussi la formation de phases linéaires, plus denses, qui n'avaient pas été observées auparavant. Cet effet a été attribué à un léger désaccord entre chaînes aliphatiques et feuillet de graphène ; ces chaînes étant trop courtes pour combler cette instabilité. D'ailleurs, des chaînes plus longues de 25C ont permis de réaliser strictement le même auto-assemblage que celui observé habituellement par ces auteurs sur HOPG. C'est donc ce système qui a également été étudié sur g-CVD/Cu. L'auto-assemblage est de nouveau identique au HOPG mais le processus d'organisation semble plus lent : alors que ce processus est instantané sur HOPG, environ 15 minutes sont nécessaires sur le g-CVD/Cu. Les auteurs expliquent cette nouvelle différence par l'existence des fortes rugosités de la surface de cuivre qui ralentissent ce processus.

Dans notre cas par contre, la dynamique d'auto-assemblage ne semble pas être modifiée, puisque le réseau nanoporeux est devenu apparent dès l'ajout des molécules solvatées comme dans le cas de l'utilisation de substrats de HOPG.

9.3.2 A l'air

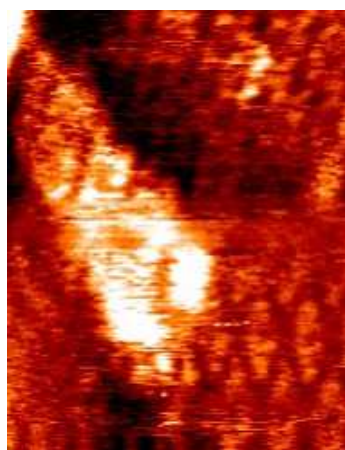
D'autres études ont également été réalisées à l'air : une goutte de molécules solvatées dans du cyclohexane très volatil a été déposée sur la surface. L'intérêt de ce type d'expériences, bien que plus difficiles pour le STM, est de confirmer l'auto-organisation dans ces conditions qui sont adaptées aux mesures optiques. En effet, la nécessité de travailler dans un solvant est plutôt une limitation car elle rend difficile la discrimination des spécificités des molécules assemblées en surface par rapport à la contribution des molécules en solution (chapitre 3).

L'imagerie STM dévoile cette fois-ci deux types d'organisation des TSB-3,5 (figure 9.18.(a)). Ainsi, on retrouve fugacement le réseau nanoporeux précédemment évoqué ainsi que la présence d'un réseau plutôt en forme de dimère qui a déjà été observé sur des TSB-C10 suite à un dépôt sous vide⁹⁹ (figures 9.18.(b) et 9.18.(b)). Les conditions expérimentales d'un dépôt sous vide et d'une goutte de solvant très volatil sont assez proches puisqu'il est beaucoup plus facile d'obtenir des réseaux denses que dans le cas de l'interface liquide-solide. Les molécules déposées ne peuvent pas, en effet, repartir en solution. Cet effet peut signifier que les trois chaînes des TSB ne s'adsorbent pas en surface ou que des multicouches sont formées. Les tri-stilbènes appartiennent à la catégorie des molécules colonnaires et il n'est donc pas impossible qu'une superposition de molécules ait lieu, surtout lorsque l'on travaille à l'air.

9.4. Conclusion

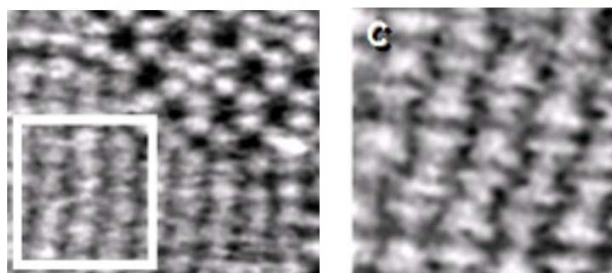
1. Nous venons donc de voir qu'en choisissant judicieusement la structure de la molécule, il était possible de réaliser des auto-assemblages physisorbés dont on peut contrôler, au moins en partie, l'arrangement ainsi que la densité en surface.

2. Un feuillet de graphène, qu'il soit épitaxié ou encore créé par CVD, permet la réalisation d'auto-assemblages moléculaires généralement assez proches de ceux obtenus sur graphite. Le savoir-faire acquis sur HOPG peut donc être directement réutilisé sur graphène. L'intérêt du graphène par rapport au graphite est d'être transférable sur des substrats transparents, ce qui ouvre la possibilité de réaliser des mesures optiques sur des fluorophores auto-assemblés sans



(a) zone présentant à la fois le réseau nanoporeux (bas de l'image) et un réseau dense en forme de dimères (haut) - conditions : environ $30 \times 40 \text{ nm}^2$, $I_t = 15 \text{ pA}$, $V_t = -0,6 \text{ V}$.

UHV - HOPG



(b) phase dense observée sous UHV (résultats de G. Schull) - $10 \times 10 \text{ nm}^2$.

Figure 9.18 — Structures observées sur g-CVD/Cu lors d'expériences réalisées à l'air, après évaporation du solvant ((a), comparées à celles précédemment obtenues sur HOPG sous ultra-vide ((b)).

être gêné par l'absorption de la surface.

3. Enfin, il est à présent possible d'envisager des études STM sur graphène aussi bien à l'interface liquide/solide qu'à l'air.

10. Azobenzène sur HOPG et Graphène : auto-assemblage

CONTENU

10.1 La « plateforme »	193
10.2 Travaux précédents sur la plateforme Azo	195
10.3 Etude structurale	195
10.3.1 SAMs pures	195
10.3.2 SAMs mixtes	196
10.3.3 Sur Graphène	197
10.4 Conclusion	198

10.1. La « plateforme »

Le système du « clip » permet donc un auto-assemblage contrôlé sur graphite grâce à ses chaînes aliphatiques périphériques mais cette organisation reste uniquement bi-dimensionnelle. Pour obtenir un composé possédant à la fois des propriétés d'auto-assemblage et des propriétés optiques, ce système a été modifié et a conduit au développement de la plateforme déjà évoquée. Celle-ci est donc constituée de trois parties (voir figure 10.1) :

1. Une tête d'accroche en surface, ou « base » de la molécule, qui correspond en quelque sorte à la fusion de deux clips moléculaires. Cette partie de la plateforme gère l'auto-organisation en surface, qui repose sur le même principe d'interdigitation des chaînes à la manière du modèle de Groszek ;
2. Au centre de cette base est greffé un pilier paracyclophane de découplage qui permet ensuite de fonctionnaliser la molécule ;
3. Ainsi à l'étage, de nombreuses fonctionnalités notamment photo-sensibles, peuvent être ra-

joutées sans modifier les propriétés d'auto-assemblage de la plateforme ainsi formée^{179,318,374,375}.

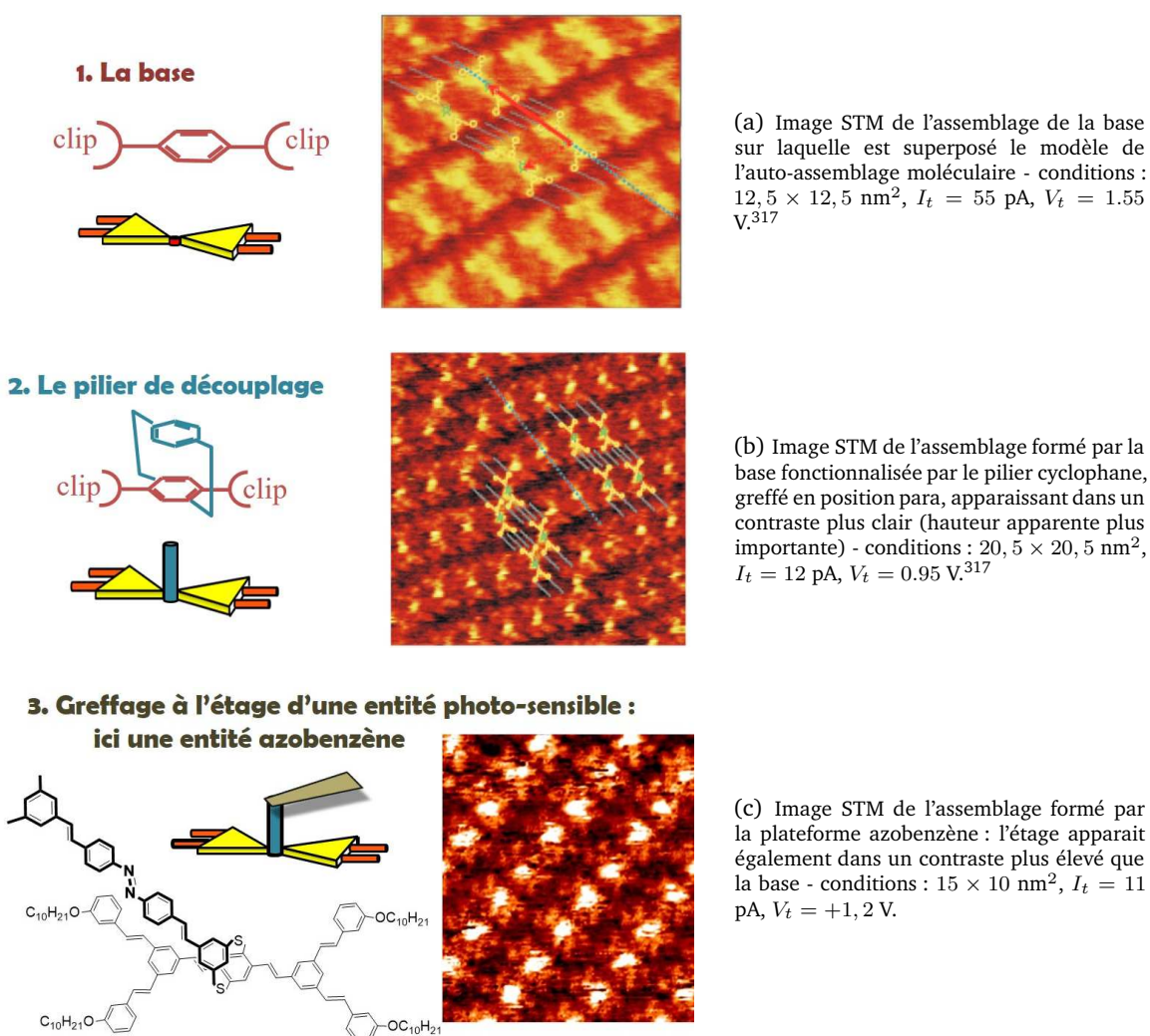


Figure 10.1 – Stratégie de découplage du système plateforme développé en collaboration avec l'équipe de Chimie des Polymères de Paris 6. Le cas plus particulier de la plateforme azobenzène est ici présenté sur HOPG.

* Le greffage de l'étage via le pilier cyclophane peut se faire de plusieurs manières. Ainsi la figure 10.1.(b) présente plutôt un greffage en position « para » ce qui implique une orientation de l'étage plutôt parallèle à la surface. Mais le composé plateforme azobenzène comporte un greffage en « meta » avec introduction de deux atomes de soufre (figure 10.1.(c)). Bien que l'auto-organisation en surface ne soit pas modifiée, l'inclinaison de l'étage n'est pas la même, ce qui peut induire un découplage différent avec la surface de graphite (voir partie suivante optique).

179. A. BOCHEUX. *Maîtrise des processus opto-électroniques d'architectures moléculaires π conjuguées : auto-assemblages et sonde locale*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2011.

318. D. BLÉGER. *Nanostructuration du graphite HOPG par des auto-assemblages moléculaires organiques : du contrôle de l'organisation bidimensionnelle à la construction d'édifices tridimensionnels*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2008.

374. A. COLAS. *Conception, synthèse et caractérisation de tectons Janus photoisomérisables aptes à l'auto-assemblage sur HOPG : vers le développement de trappes optiques*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2013.

375. P. DU et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10060–6, 2014.

10.2. Travaux précédents sur la plateforme Azo

Le greffage d'entités azoïques sur ce système de plateforme a fait l'objet de la thèse d'Antoine Colas³⁷⁴. Il a ainsi synthétisé différents composés qui présentent une organisation moléculaire sur HOPG identique à celle déjà évoquée. Une de ces entités a montré des propriétés de photo-isomérisation sous illumination en surface par STM. Nous nous y sommes donc intéressés pour réaliser quelques expériences supplémentaires dans le but d'approfondir notre connaissance sur l'origine de ces effets.

Les propriétés photo-physiques de ce composé en solution dans le toluène ont été précédemment déterminées³⁷⁴ et sont présentées sur la figure ci-dessous, où la réponse photo-induite de la plateforme est comparée à celle de la molécule modèle. Ainsi, ce dérivé montre une vitesse de réaction proche du premier ordre et présente deux points isobestiques à 370 nm et 497 nm représentatifs de la réversibilité de la réaction.

La photo-isomérisation *trans* → *cis* présente un état photo-stationnaire au bout d'une dizaine de minutes en solution sous illumination à 455 nm (même source lumineuse que celle utilisée avec les azos thiolés). Ce composé possède un état assez complexe puisqu'on peut soit le considérer comme un azobenzène entouré de deux cycles aromatiques soit comme l'association de deux stilbènes au niveau de la liaison N=N. Nous ne sommes donc plus tout à fait dans le cas des azobenzènes non-substitués étudiés à la partie précédente où la photo-isomérisation en solution donnait lieu à d'importantes évolutions des bandes *trans* et *cis* pour des temps d'illumination assez longs (une bonne vingtaine de minutes était alors nécessaire). Ici en quelques minutes seulement, le composé peut changer d'état photo-induit et les évolutions restent tout de même assez faibles.

De plus, le retour thermique dans le noir de ces composés est d'une vingtaine de minutes à 25° C contre une dizaine d'heures à cette même température pour les composés azos thiolés.

Lorsque l'on compare les évolutions sous illumination de la molécule modèle vis-à-vis de la plateforme azo, l'évolution de la densité optique est un peu plus faible mais cet effet peut être modulé par l'absorption de la base qui se trouve vers 300 nm. Néanmoins les temps d'illumination utilisés ainsi que la position des points isobestiques ne sont pas modifiés.

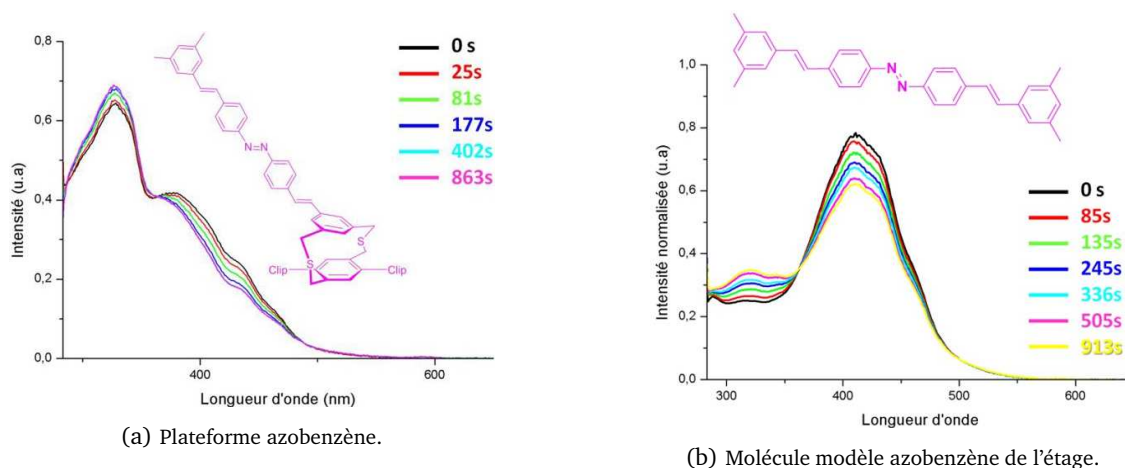


Figure 10.2 – Evolution sous illumination à 455 nm de l'absorption de la plateforme azobenzène ((a)) et de la molécule modèle azobenzène de l'étage ((b)) en solution dans le toluène à 20°C.

10.3. Etude structurale

10.3.1 SAMs pures

Les premières études ont été réalisées sur des SAMs pures où le réseau habituel est bien retrouvé (figure 10.1.(c)). Cette organisation permet à chaque molécule de disposer d'environ 7

nm^2 ce qui est plus qu'un ordre de grandeur supérieur à l'espace intermoléculaire permis dans un réseau moléculaire d'entités thiolées.

Lorsqu'une résolution moléculaire est obtenue sur la molécule constituant l'étage de la plateforme, on peut se rendre compte que l'arrangement peut être assez complexe. Ainsi, les différents groupements aromatiques semblent adopter différentes orientations (figure 10.3). On peut en effet observer soit un étage de forme plutôt linéaire (ovale bleu), ou plutôt recourbé (cercle vert). Dans certains cas, deux molécules voisines semblent même interagir puisque le contraste obtenu est plus important que dans les autres cas et la forme visualisée est beaucoup plus large (ovale rose). D'une manière générale on distingue trois points qui pourraient correspondre aux groupements aromatiques de l'étage, même si nous devrions plutôt en imager quatre si l'on prend en compte l'aromatique permettant le greffage de l'entité azoïque. Néanmoins, cela indique bien que l'étage possède une certaine mobilité qui est apportée directement par le pilier cyclophane. En effet, celui-ci possède une certaine inclinaison et permet donc à la molécule active de tourner dans le demi-espace au dessus de la surface. Mais de plus, l'entité azoïque n'est probablement pas si rigide (angle entre groupements aromatiques lié à la présence de la double liaison $\text{N}=\text{N}$) et peut donc adopter elle-même différentes orientations. Enfin, l'influence mécanique de la pointe n'est pas à exclure non plus.

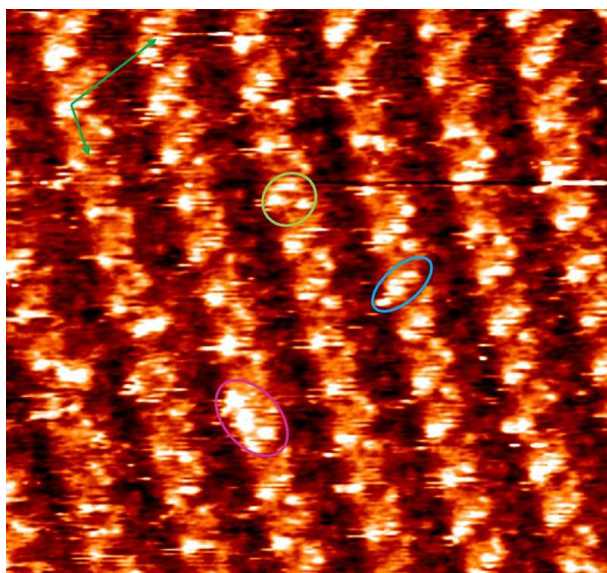


Figure 10.3 – Lorsque les molécules formant l'étage sont résolues, nous pouvons apercevoir qu'elles ne possèdent pas toutes la même orientation : les aromatiques de l'étage peuvent donc adopter une forme plutôt allongée (ovale bleu) ou plutôt arrondie (cercle vert). Dans certaines situations, deux molécules voisines peuvent même interagir entre elles (ovale rose) - conditions : environ $23 \times 25 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_t = -1.2 \text{ V}$.

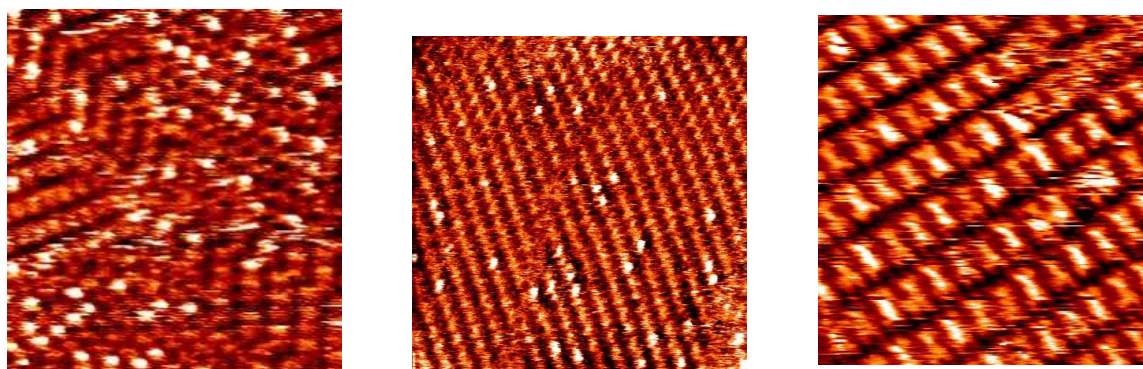
Généralement, dès le début de l'illumination, une instabilité est observée et peut conduire à une désorption du réseau. Cet effet n'est pas réversible puisqu'après l'arrêt de la lumière, le réseau ne se reforme pas à l'endroit précédemment imagé. Cet effet avait déjà été remarqué lors des précédentes études menées par A. Colas. Il peut être lié à un échauffement local de la surface de graphite ou à l'existence d'un problème de gêne stérique entre les molécules actives. Cette dernière hypothèse a donc conduit à la réalisation de SAMs mixtes en diluant ces plateformes fonctionnalisées avec la partie « base » (rappel de la structure, voir figure 10.1).

10.3.2 SAMs mixtes

La réalisation de SAMs mixtes se fait généralement directement en solution, puis une goutte du mélange est déposée sur la surface. D'après les études STM menées par A. Colas, les entités base et plateforme se diluent en surface sans ségrégation de phase (voir figure 10.4.(a) d'A. Colas). Ainsi certaines molécules attribuées aux plateformes apparaissent dans un contraste plus brillant (hauteur apparente plus importante).

En reprenant les expériences sur ce composé, j'ai constaté l'existence d'un contraste identique sur des SAMs pures de la plateforme azobenzène (voir figure 10.4.(b) et 10.4.(c)). Cette observation soulève quelques interrogations :

- avons-nous des espèces en forme *trans* et en forme *cis* directement lors du dépôt en surface ? Cette hypothèse est envisageable puisque la solution est illuminée par la lumière environnante notamment lors de l'approche grossière. Dans le cas des azos thiolés, l'influence des différentes lumières environnantes sur le retour *cis*→*trans* avait été vérifiée. Mais pour ces entités, il n'est pas possible de le faire : les effets sont si peu marqués que notre spectro-photomètre n'est pas suffisamment sensible pour détecter les variations en solution. Pourtant cet effet de coexistence des deux contrastes n'avait pas été mentionné précédemment.
- s'agit-il d'une dégradation ? Nous disposons d'une solution de molécules solvatées dans du dichlorométhane. Nous savons que ce type de solvant peut également dissoudre de nombreuses espèces non désirables. Etant donné qu'au fur et à mesure des expériences, les molécules semblent de plus en plus difficilement imageables, cette hypothèse reste également valable.



(a) SAM mixte réalisée par A. Colas où les points brillants sont attribués à des plateformes azobenzènes diluées parmi une SAM formée par des molécules « bases » - conditions $40 \times 45 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_t = -0,8 \text{ V}$.

(b) Une SAM pure de plateformes azobenzènes présente typiquement le même type de contraste que dans le cas d'une SAM mixte - conditions $55 \times 55 \text{ nm}^2$, $I_t = 11 \text{ pA}$, $V_t = -0,7$.

(c) Sur une autre SAM pure du même composé azobenzène, il est encore possible de distinguer certaines molécules dans un état électronique différent du reste - conditions $18 \times 22 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_t = -0,9$.

Figure 10.4 – SAM mixte et différentes SAMs pures de la plateforme Azobenzène : on peut remarquer dans les deux cas l'existence de molécules apparaissant, en moyenne, avec une hauteur apparente deux fois plus importante que les autres (points surbrillants). Pour l'image (a), cette différence de hauteur apparente est liée à l'existence de plateformes fonctionnalisées parmi des molécules « bases ». Sur les images (b) et (c), il est possible que ce contraste soit lié à la coexistence de molécules en forme *trans* et *cis*.

Quoi qu'il en soit, malgré différents essais, aucun changement de conformation n'a pu être mis en évidence sous illumination in-situ en STM. On peut alors penser que sous éclairage, la surface de graphite présente un léger échauffement. Cet effet peut accélérer le retour d'activation thermique *cis*→*trans*, celui-ci étant déjà assez rapide en solution. Si cette transition est effectivement très rapide, il ne sera pas possible de la visualiser en STM. Par exemple, une image STM dure environ 1 minute 30 secondes dans les conditions habituelles d'imagerie. Si l'on considère une zone sondée de $30 \times 30 \text{ nm}^2$, cela implique que la pointe passe en moyenne 100 millisecondes sur un nanomètre carré ; ce qui est très lent par rapport aux mouvements moléculaires.

10.3.3 Sur Graphène

Etant donnée que la molécule à trois clips forme des auto-assemblages identiques sur graphite et graphène, nous avons vérifié que le système plateforme possédait cette même capacité. Bien que l'image STM ne soit pas très bien résolue, nous pouvons observer la signature de ces

espèces avec la présence de rangées espacées d'environ 4 nm avec une distance entre protubérances (la plateforme) d'environ 2 nm (figure 10.5). D'autres études réalisées par la suite par H. Amokrane, stagiaire de master 1, ont montré que la base formait le même réseau que sur graphite mais également d'autres structures que nous assimilons sur HOPG à des structures dites denses (voir figure 10.6). D'autres plateformes ont également montré le même type d'auto-assemblage que celui obtenu habituellement sur graphite. Mais en règle générale, dès que l'étage est présent sur la plateforme l'imagerie devient plus difficile. Il n'est pas impossible qu'à cause de la mobilité du feuillet de graphène, qui est en quelque sorte suspendu au-dessus de la surface de cuivre, ce type de molécule tri-dimensionnelle soit moins stable que dans le cas d'un système uniquement 2D (comme le « clip » moléculaire déjà rencontré) notamment lors du passage de la pointe.

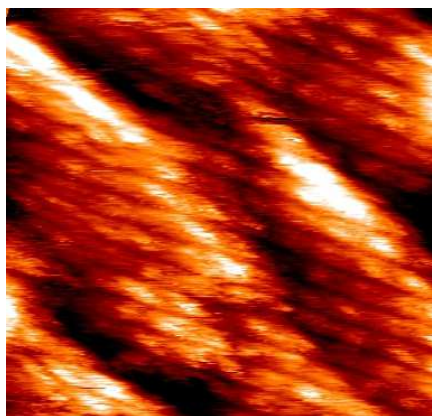


Figure 10.5 – Réseau peu résolu mais néanmoins formé de la plateforme azobenzène observé à l'interface liquide/solide sur g-CVD/Cu - environ $40 \times 40 \text{ nm}^2$, $I_t = 13 \text{ pA}$, $V_t = -0,9 \text{ V}$.

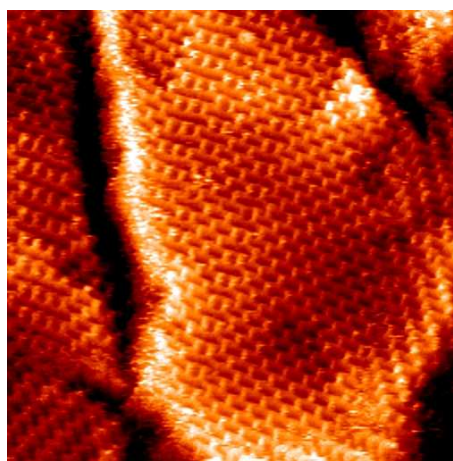


Figure 10.6 – Image STM de H. Amokrane des réseaux formés par la base uniquement sur g-CVD/Cu. On peut observer les structures habituelles (à droite) ainsi qu'un autre type de réseau généralement observé en phase dite dense sur HOPG (apparence rectangulaire) - $70 \times 70 \text{ nm}^2$, $I_t = 21 \text{ pA}$, $V_t = 1,4 \text{ V}$.

10.4. Conclusion

Contrairement aux études menées précédemment par A. Colas lors de sa thèse, nous n'avons pas pu mettre en évidence une signature claire d'un changement de conformation photo-induit avec un doute subsistant sur la dégradation des molécules au cours du temps. Par ailleurs, il est possible que sous illumination un échauffement de la surface du graphite ait lieu.

L'imagerie sur graphène est bien trop difficile pour obtenir une résolution moléculaire suffisante pour mener ce genre d'études.

Une question subsiste : est-ce qu'un découplage apporté par un pilier cyclophane est suffisant pour éviter les transferts de charge entre entité photo-active et surface de graphite ? Parallèlement à la partie précédente, nous avons également conduit des mesures d'intensité de fluorescence sur des systèmes similaires ; ces études font l'objet du chapitre suivant.

11. La plateforme sur HOPG et Graphène : propriétés optiques

CONTENU

11.1 Dérivés étudiés et comportement en solution	200
11.1.1 Influence du pilier de cyclophane	200
11.1.2 Emission en solution des plateformes 1 et 2	202
11.1.3 Influence de la longueur d'onde d'excitation	205
11.2 Etude en surface sur HOPG	205
11.2.1 Procédure	205
11.2.2 En surface	206
11.2.3 Conclusion	208
11.3 En surface avec du graphène CVD sur cuivre	208
11.3.1 Etude du substrat « nu » de graphène CVD/Cu	208
11.3.2 Analyse du signal en surface	208
11.4 Conclusion	210

Dans ce chapitre, nous étudions l'émission de deux plateformes fonctionnalisées par des fluorophores a priori physisorbés en surface de graphite et de graphène CVD/Cu (voir tableau ci-dessous 11.1).

Dans ces mesures optiques, l'échantillon est retourné sur une goutte d'immersion contenant les molécules (interface liquide/solide) (représentation de la configuration sur la figure 11.1). Pour discriminer le signal de la couche physisorbée du signal des molécules en solution, il faut bénéficier d'une sélectivité en profondeur (rappel des méthodes). Les expériences réalisées à deux photons sont donc ici nécessaires.

De plus, nous devons travailler dans des concentrations telles qu'il y ait plus de molécules assemblées en surface que de molécules libres en solution. Nous avons choisi de travailler avec des concentrations de l'ordre du micromolaire qui théoriquement nous permettent de sonder environ 100 fois plus de molécules en surface (détails partie 11.2.1 « procédure », page 205).

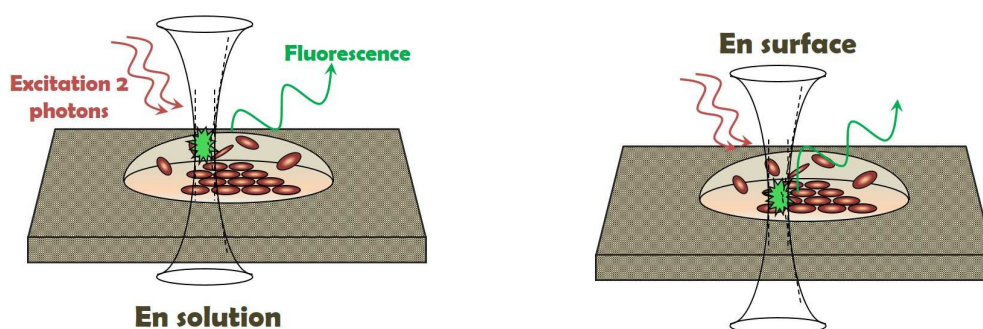


Figure 11.1 — Représentation schématique de la nécessité de sélectivité en profondeur dans ce type d'études : il faut discriminer le signal issu des molécules en solution de celui émis par les molécules assemblées en surface du graphite.

11.1. Dérivés étudiés et comportement en solution

11.1.1 Influence du pilier de cyclophane

Les deux plateformes étudiées ici diffèrent à la fois par leur entité fluorescente mais aussi par le greffage de cette entité sur la base (voir tableau 11.1) :

1. la plateforme 1 présente un étage composé d'un oligomère de thiophènes greffé à la base via un pilier soufré de cyclophane en position « para » (positions diamétralement opposées sur le cycle benzénique).
2. la plateforme 2 présente un étage plus complexe composé d'un fluorophore de type PTCDI découplé de la surface via une chaîne aliphatique de 12 carbones et de 3 aromatiques greffés sur un pilier cyclophane soufré en position « meta » (positions 2 et 4 sur le cycle benzénique).

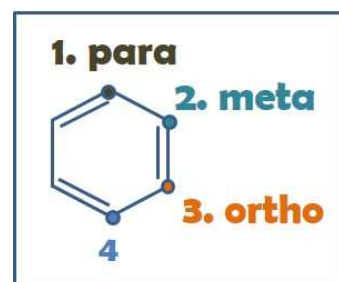
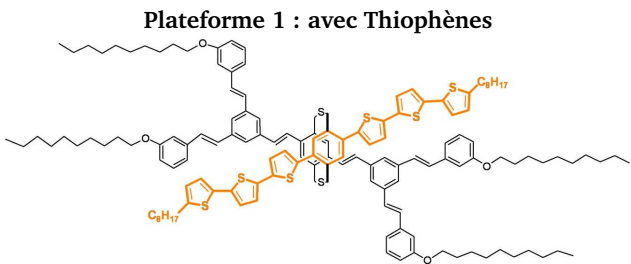
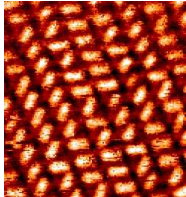


Figure 11.2 — Différentes positions de greffage sur le cycle benzénique.

Système moléculaire	STM
<p>Plateforme 1 : avec Thiophènes</p> 	 <p>Figure 11.3 — Auto-assemblage sur HOPG : on peut y voir deux orientations liées à la dégénérescence de position du pilier de cyclophane. $25 \times 25 \text{ nm}^2$.</p>

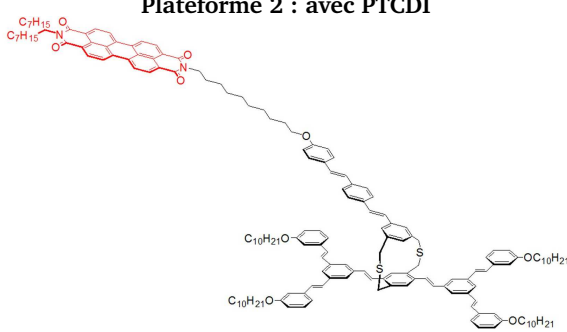
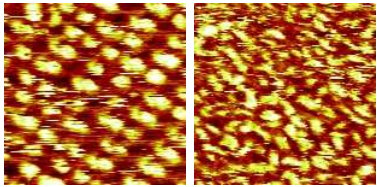
Système moléculaire	STM
<p style="text-align: center;">Plateforme 2 : avec PTCDI</p> 	 <p>Figure 11.4 — Auto-assemblage sur HOPG : deux types d'organisation sont observées ; celle de droite semble être liée au mouvement du fluorophore greffé à la chaîne de découplage - images de P. Du.</p>

Table 11.1 — Récapitulatif des plateformes utilisées et de leur auto-assemblage observé en STM.

Nous avons déjà évoqué à la partie précédente l'existence de différents piliers cyclophanes qui peuvent faire intervenir ou non des atomes de soufre, et qui peuvent être greffés à la base en position « para » ou « meta ». Ainsi, les différents piliers utilisés ne présentent pas tout à fait les mêmes caractéristiques spectrales. On peut également penser qu'ils n'apportent pas la même efficacité de découplage électronique puisqu'ils permettent :

- un éloignement différent du fluorophore par rapport la surface de graphite
- une orientation relative différente de l'étage par rapport à la base. Cette différence d'orientation peut donc modifier les interactions $\pi - \pi$ entre ces deux entités moléculaires.

Caractéristiques spectrales

Pour bénéficier pleinement des propriétés de fluorescence de la molécule greffée à l'étage, il est donc nécessaire d'éviter les transferts d'énergie de type Förster de l'étage vers la base. Cela signifie concrètement que l'émission du fluorophore utilisé doit être en dehors de la zone d'absorption de la base.

Dans notre cas, l'absorption UV-Visible de la base se situe vers 325 nm dans le phenyloctane tandis que les émissions des fluorophores constituant les plateformes 1 et 2 sont respectivement situées aux alentours de 520 nm et de 530 à 600 nm (trois pics d'émission pour la plateforme 2). Ces fluorophores sont donc suffisamment éloignés pour ne pas être soumis à ce type de transferts d'énergie. Au contraire, seuls des transferts d'énergie de la base vers l'étage peuvent avoir lieu.

Greffage et orientation de l'étage

Avec les différents greffages utilisés, deux particularités sont à considérer :

1. présence d'atomes de soufre : les piliers qui font intervenir des ponts soufrés permettent d'augmenter légèrement la distance de l'étage par rapport à la surface de graphite, puisqu'une liaison S-C (≈ 220 pm) est légèrement plus longue qu'une liaison C-C (≈ 140 pm) ;
2. position « para » ou « meta » : un greffage de l'étage en position « para » implique une orientation plutôt parallèle du fluorophore de l'étage alors qu'une orientation « meta » implique l'existence d'un angle d'inclinaison par rapport à la surface du fluorophore. L'étage est beaucoup plus mobile ce qui peut laisser supposer que le découplage électronique à la surface sera meilleur que dans le cas d'un greffage « para ». D'ailleurs des études RMN réalisées par D. Bléger semblent montrer que la position moyenne d'équilibre de l'étage est plutôt perpendiculaire à la surface de graphite (voir figure 11.5).

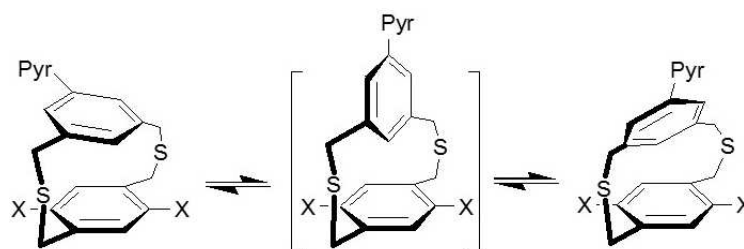


Figure 11.5 – Orientation de l'étage (molécule de Pyrène) observée par RMN suite à un greffage faisant intervenir des atomes de Soufre et une orientation « meta ». L'étage peut donc adopter deux configurations différentes qui permettent une orientation perpendiculaire de l'étage à l'équilibre thermodynamique. X correspond à l'entité clip moléculaire.

Ces deux points semblent donc indiquer que le greffage via un pilier faisant intervenir des ponts soufrés et un greffage en « meta » serait plus efficace pour découpler « électroniquement » le fluorophore de la surface de graphite.

D'ailleurs, des mesures d'absorption UV-Visible et d'émission de ces différents composés confirment que le découplage électronique est plus fort dans le cas des piliers cyclophanes à ponts carbonés (émission décalée vers les basses énergies ou grandes longueurs d'onde)³¹⁸.

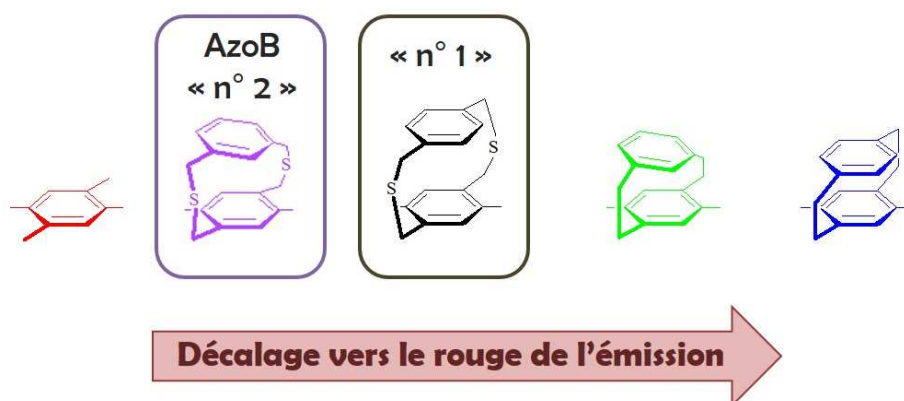


Figure 11.6 – Classement des différents piliers de découplage selon le décalage de leur émission de fluorescence vers le rouge. Les plateformes azobenzène et « 2 » (avec PTCDI) utilisent un pilier soufré en meta-para dont l'émission est moins décalée vers le rouge que la plateforme « 1 » avec thiophènes.

→ Le découplage de la plateforme azobenzène est effectué par un pilier comparable à celui de la deuxième plateforme (pilier soufré permettant une position « meta » du fluorophore).

11.1.2 Emission en solution des plateformes 1 et 2

Nous avons donc tout d'abord cherché à caractériser les propriétés photo-physiques des fluorophores « modèles » utilisés (base, fluorophore de l'étage). Ensuite, nous avons comparé ces caractéristiques à celles de la plateforme afin de vérifier que le greffage sur la base d'ancrage ne les modifie pas (voir graphes 11.2).

Les différentes mesures réalisées montrent que :

318. D. BLÉGER, *Nanostructuration du graphite HOPG par des auto-assemblages moléculaires organiques : du contrôle de l'organisation bidimensionnelle à la construction d'édifices tridimensionnels*, Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2008.

plateforme 1 :

- La plateforme possède bien deux maxima d'absorption assez semblables à la somme {base + modèle}.
- l'émission de fluorescence de la molécule modèle, du mélange et de la plateforme restent similaires (bien que le signal de la plateforme soit légèrement plus important). Ceci peut être expliqué par un léger décalage de la longueur d'onde d'excitation. Aux alentours de 780/790 nm, un faible décalage sur la longueur d'onde d'excitation peut induire des variations d'un facteur 2 sur l'émission. La signature spectrale de la base est ici assez peu visible que ce soit sur l'émission du mélange ou de la plateforme. Une explication peut être apportée : l'émission des oligomères de thiophène débute vers 480 nm (le maximum de la base est à 450 nm), ce qui noie la visibilité de l'absorption de la base ;
- les durées de vie enregistrées simultanément aux spectres d'émission indiquent une assez grande similitude entre mélange équimolaire et plateforme complète puisqu'elles sont toutes mono-exponentielles et ajustées par des temps de vie proches de 0,6 ns.

Globalement on peut dire que les caractéristiques d'émission de la plateforme et de la molécule modèle sont semblables. Le comportement mono-exponentiel semble attester de la seule contribution de l'étage.

plateforme 2 :

- L'absorption UV-Visible de la plateforme présente les trois pics d'absorption de la molécule de PTCDI modèle ainsi que l'absorption de la base à 325 nm. On peut remarquer que cette absorption est beaucoup plus importante (quasiment le double) de ce qu'elle devrait être dans un mélange équimolaire. On peut donc se demander si des plateformes fonctionnalisées coexistent avec des molécules de la base ce qui pourrait être lié à un problème de purification lors de la synthèse chimique de ces molécules.
- les émissions de fluorescence sont cette fois-ci totalement similaires entre mélange équimolaire, molécule modèle et plateforme. On peut remarquer la présence du signal de la base sur le signal de fluorescence émis par la plateforme. Contrairement au cas précédent, ce signal peut être visible car l'émission du fluorophore de l'étage est environ deux fois moins importante qu'au cas précédent. De plus, l'émission de l'étage débute plutôt vers 520 nm ce qui permet de bien distinguer la forme caractéristique de l'émission à 450 nm. Par contre, on mesure ici environ 0,8 coup sur 30 s à 450 nm ce qui correspond à l'émission d'une solution de molécules bases à une concentration de 1 μM , concentration qui correspond à l'excédent observé sur la courbe d'absorption UV-Visible.
- malgré cette similitude d'émission entre les trois composés, les durées de vie présentent certaines particularités. Ainsi, des ajustements mono-exponentiels suffisent pour présenter le comportement de la base et de la molécule de l'étage. Par contre, les solutions du mélange et de la plateforme présentent plutôt un comportement bi-exponentiel. Si ce comportement est justifié dans le mélange, il peut indiquer la présence de transferts d'énergie partiels entre la base et l'étage dans le cas de la plateforme. Mais si des molécules de la base sont effectivement en excédent dans la solution, nous nous retrouvons dans le cas d'un mélange avec un comportement bi-exponentiel.

Les caractéristiques de luminescence de ces plateformes sont donc cohérentes avec les molécules modèles (base et étage) prises séparément. Par contre, il est très probable que des molécules de base co-existent avec des plateformes 2 fonctionnalisées. Dans ce cas, lors des études en surface, une co-adsorption des deux entités est possible ce qui diminuerait le nombre de molécules actives sondées (paragraphe suivant)

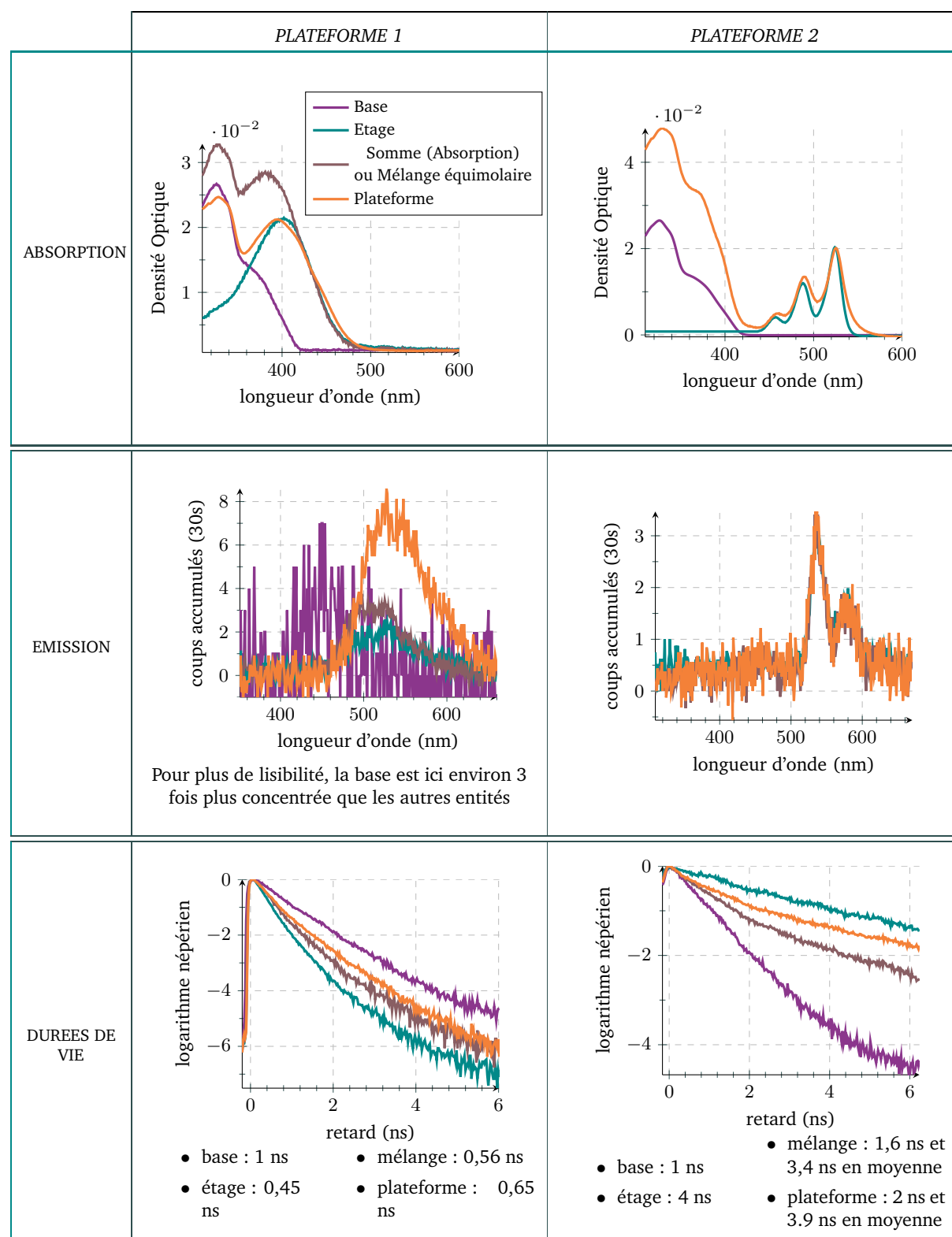


Table 11.2 – Comparatif en solution dans le phenyloctane des propriétés d'absorption UV/Visible, d'émission de fluorescence et du temps de vie de l'état excité pour la base, la molécule modèle de l'étage, du mélange (base+modèle) et de la plateforme pour 1 μM , 1 mW avec l'objectif x40 à 790 nm, pour des temps d'acquisition de 30 secondes pour les spectres.

11.1.3 Influence de la longueur d'onde d'excitation

Nous avons cherché à bénéficier de la meilleure détection possible en optimisant le taux d'excitation, c'est-à-dire que nous avons fait varier la longueur d'onde d'excitation laser pour obtenir le maximum d'émission des plateformes utilisées (maximum de la section efficace d'absorption à deux photons). Ainsi, nous avons essentiellement travaillé à 770 nm avec la plateforme 1, et plutôt à 780 nm avec la plateforme 2.

11.2. Etude en surface sur HOPG

Nous avons vu sur les images STM présentées au tableau 11.1 que ces molécules s'auto-organisent selon le réseau habituel où une molécule occupe approximativement 7 nm^2 . La surface du faisceau focalisé en surface étant d'un micromètre carré avec l'objectif x100, cela signifie que nous excitions en moyenne $1,4 \cdot 10^5$ molécules.

11.2.1 Procédure

Le but étant d'observer la contribution de molécules adsorbées en surface, nous devons travailler avec une concentration telle que nous sondons plus de molécules en surface qu'en solution. Cette contrainte est imposée par le travail à l'interface liquide/solide nécessaire lorsque nous utilisons ces systèmes physisorbés. Ici nous travaillons directement avec une goutte de molécules dont certaines vont s'assembler sur la surface et d'autres, l'excédant, restent en solution. Ainsi, même lorsque nous sommes focalisés en surface, une partie des molécules en solution est sondée. En effet, comme nous l'avons vu à la partie des méthodes sur la microscopie optique, le passage du faisceau laser implique l'excitation d'un certain volume lié à l'étendue spatiale du waist du faisceau laser.

Nous travaillons avec l'objectif x100 possédant un volume d'excitation de $2,3 \mu\text{m}^3$. Nous venons de voir que nous excitions avec cet objectif environ $1,5 \cdot 10^5$ molécules en surface. Si nous souhaitons bénéficier d'un signal de fluorescence environ 100 fois plus important en surface qu'en solution, cela signifie que dans ce volume d'excitation nous devons exciter environ $1,4 \cdot 10^3$ molécules. Ceci implique de travailler avec des concentrations molaires, C telles que :

$$C = \frac{1}{N_A} \frac{1,5 \cdot 10^3 \text{ molécules}}{2,3 \mu\text{m}^3} = \frac{1}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{1,5 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 10^{-15}} \text{ mol/L} \quad (11.1)$$

$$C = \frac{6,5 \cdot 10^{17}}{6,02 \cdot 10^{23}} \text{ mol/L} \approx 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (11.2)$$

Nous devons donc travailler avec des concentrations d'environ $1 \mu\text{M}$. Etant donnée la surface du graphite, $1 \text{ cm}^2 = 10^{14} \text{ nm}^2$, il nous faut environ $1,4 \cdot 10^{13}$ entités pour recouvrir totalement cette surface par une monocouche auto-assemblée. D'après la concentration précédente, cela implique un volume déposé d'environ $20 \mu\text{L}$ pour disposer de cette quantité.

En pratique, nous travaillons en concentration limite mais a priori suffisante, pour recouvrir la surface d'une monocouche auto-assemblée puisque nous avons déposé des volumes de 20 à $50 \mu\text{L}$. Lorsque $20 \mu\text{L}$ sont déposés, toute la surface du graphite n'est pas recouverte par la goutte, contrairement au cas d'un dépôt de $50 \mu\text{L}$. De plus, nous avons utilisé des concentrations de $1, 7$ et $17 \mu\text{M}$ ce qui permet d'obtenir théoriquement des différences de 60 et 6 entre molécules adsorbées en surface et présentes en solution.

* Si toutes les molécules que nous déposons s'adsorbent bien en surface, cela signifie que la concentration de molécules restant en solution est encore inférieure à ce qui est indiqué ici. En effet, nous déposons a priori juste suffisamment de molécules pour qu'une monocouche

soit formée en surface. Par conséquent, il n'en reste quasiment plus dans la solution si toutes les molécules s'adsorbent.

- * Dans le cas de la plateforme 2, une co-adsorption des molécules actives et des molécules constituant la base est possible. Dans ce cas, nous diminuons la concentration en molécules actives sur la surface. La fluorescence de la base seule étant très probablement inhibée par son contact direct avec la surface.

Signal estimé en surface

Etant données les valeurs que nous avons obtenues en solution, les deux plateformes indiquent un signal d'environ 0,9 cps/s par molécule. En surface, nous devrions sonder environ $1,5 \cdot 10^5$ molécules et donc mesurer idéalement environ $2 \cdot 10^4$ coups/s à 500 μW .

11.2.2 En surface

D'une manière générale, nous observons bien une exaltation du signal émis lorsque nous sommes focalisés en surface du graphite (voir profil d'intensité ci-dessous). En réalité, l'analyse spectrale nous indique que cette exaltation est uniquement due à la présence de la surface, et aucune trace de la fluorescence de la molécule n'est détectée (figure 11.8). Le graphite donne en effet lieu à une émission parasite et fortement non linéaire (voir discussions paragraphe 11.2.2, page 207).

Des observations analogues ont été faites avec le signal émis par la plateforme 2. Malgré un découplage électronique probablement meilleur qu'au cas précédent, aucune exaltation de fluorescence de la plateforme n'a pu être mise en évidence.

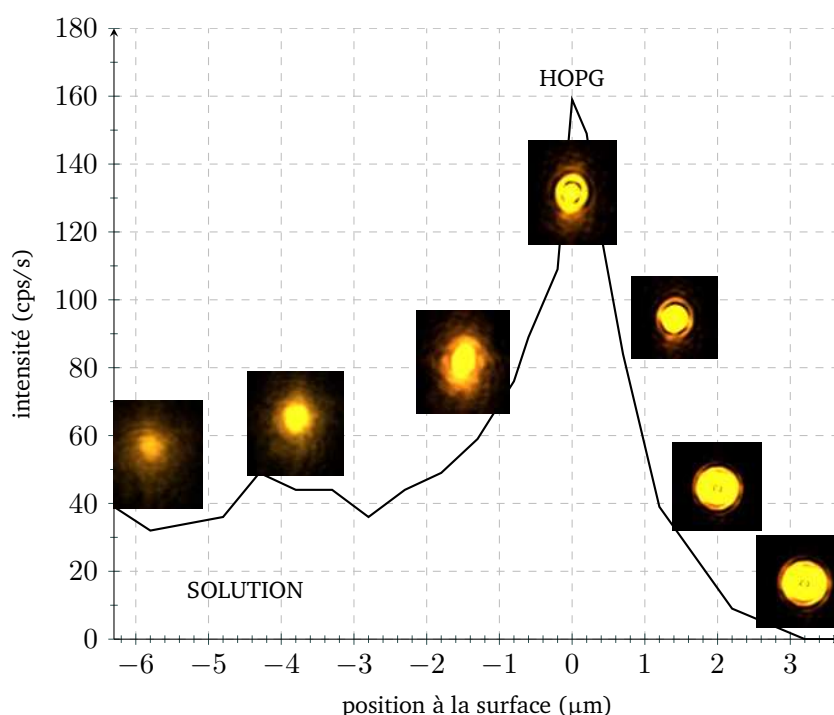


Figure 11.7 – Evolution de l'intensité détectée en fonction de la distance à la surface du graphite (plateforme 1 fonctionnalisée par des thiophènes). La caméra de côté nous permet de prendre des instantanés du faisceau laser : ces clichés représentent donc l'évolution du faisceau laser en fonction de la distance à la surface. Lorsque nous sommes en solution, le faisceau laser n'est que partiellement visible alors qu'il est intense et présente un profil d'intensité gaussien (anneaux d'Airy) lorsque nous sommes focalisés en surface (position 0 μm). Au delà de la surface de graphite, le faisceau laser présente différents anneaux très visibles (nous ne sommes plus tout à fait focalisés en surface).

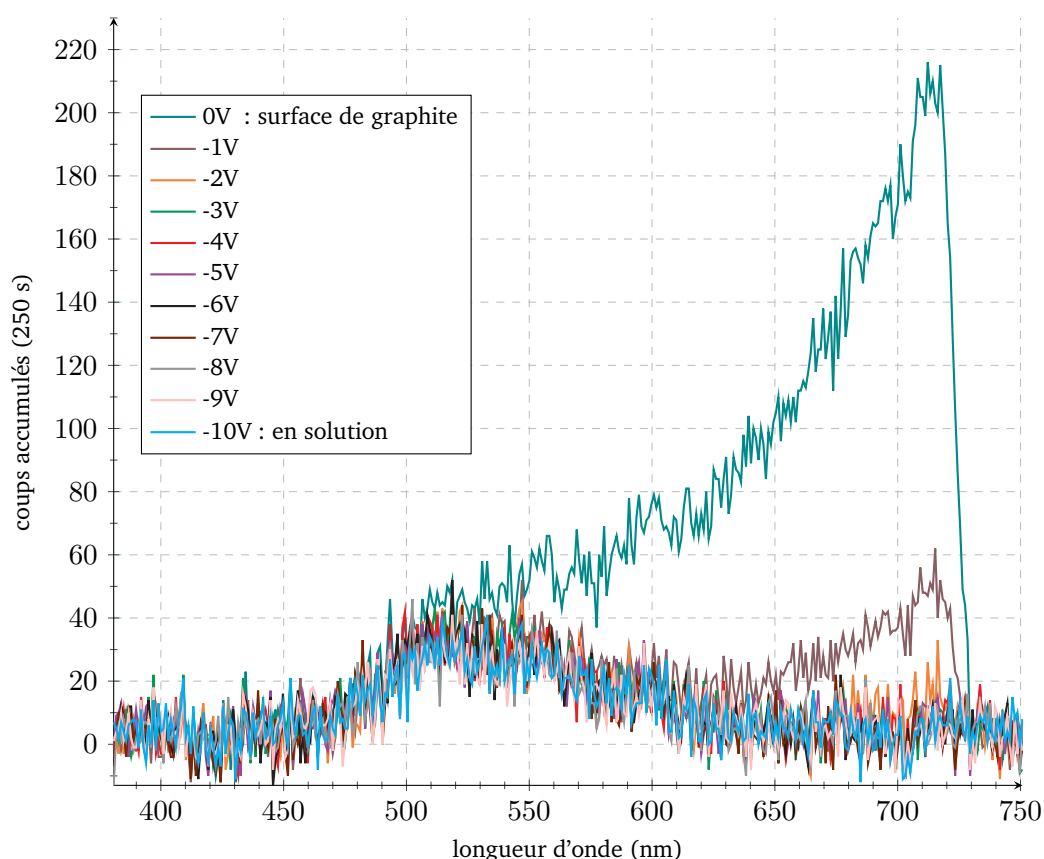


Figure 11.8 – Evolution spectrale en fonction de la distance à la surface du graphite (plateforme 1). Une différence d'un Volt (appliquée à la platine porte-échantillon) correspond à une différence de focalisation de l'objectif par rapport à la surface de 1 μm .

Etude du signal du HOPG

Il semble nécessaire d'apporter ici quelques informations sur le signal issu de la surface. Nous avons pu remarquer qu'il était fortement dépendant de la puissance incidente. Différents graphites ont été testés et dans la majorité des cas, ce signal est présent. On observe généralement très rapidement sa présence sur le spectre d'émission, mais dans certains cas, il n'est pas détectable. Avant chaque nouveau dépôt de molécules, le graphite, ainsi que pour les expériences en microscopie à effet tunnel, est nettoyé puis nouvellement clivé. Cette étape n'est absolument pas reproductible et si elle procure des résultats quasi systématiquement satisfaisants en STM (il est toujours possible de travailler sur des terrasses importantes), l'échelle du micromètre semble impliquer plus de limitations. Ainsi, il est possible que la présence de défauts de surface et d'impuretés fluorescentes, en nombre plus ou moins importants selon les clivages et selon les échantillons, induisent un comportement différent sous le flux du laser.

Une série de mesures a été réalisée concernant l'évolution de ce signal avec la puissance incidente mais il est très difficile de l'ajuster par une courbe de tendance convergeant très proprement, même en décomposant l'ensemble des points en plusieurs segments (faible, moyenne et importante puissances). Ce signal semble très non-linéaire avec des dynamiques très dépendantes de la puissance incidente utilisée. L'intensité de ce signal n'est jamais directement reproductible et si sa présence est liée à un échauffement thermique, le nombre de pulses reçu pendant la durée de la mesure doit donc influencer cette valeur. Dans notre cas, il est fort probable que la dépendance en température soit non linéaire avec la puissance incidente.

11.2.3 Conclusion

Ces mesures sur graphite n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque découplage électronique des molécules adsorbées en surface, notamment à cause du signal « parasite » du substrat de graphite. De plus, il s'agit d'un substrat fortement absorbant, il n'est donc pas adapté à ce type de mesures optiques. C'est pourquoi nous nous sommes également intéressés à la détection de fluorescence de la plateforme 2 adsorbée sur graphène CVD sur cuivre.

11.3. En surface avec du graphène CVD sur cuivre

11.3.1 Etude du substrat « nu » de graphène CVD/Cu

Dans la majorité des cas, aucun signal de luminescence n'est observé (courbe bleue sur le spectre ci-dessous).

Il est arrivé, environ 1 zone sur 10 sondées, probablement lié à l'existence de défauts de surface, qu'une importante et large émission débutant vers 400 nm soit détectée (courbe noire) mais à des puissances incidentes assez élevées (ici 800 μW avec l'objectif x100). Il semble que le cuivre peut en effet émettre une luminescence suite à une recombinaison des électrons de sa bande d dont l'énergie se situe plutôt à 2,15 eV ou 575 nm³⁷⁶. De plus, d'après les travaux de thèse de H. Amstrong, une excitation à 355 nm peut occasionner une recombinaison des électrons de la deuxième bande d vers 2,9 eV ou 430 nm. Bien que nous excitions plutôt à 800 nm, il est peut être possible d'atteindre cette seconde bande, puisque ce signal a essentiellement été observé pour de fortes puissances incidentes (entre 500 et 800 μW). Cette contrainte implique de nouveau de devoir travailler avec des puissances incidentes assez faibles.

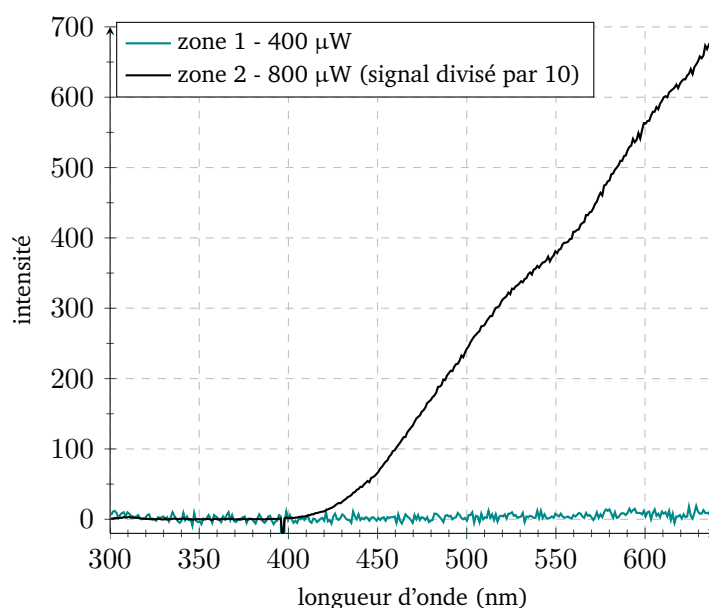


Figure 11.9 – Emission de la surface de graphène CVD sur cuivre sondée par l'objectif x100.

11.3.2 Analyse du signal en surface

Nous avons utilisé deux procédés expérimentaux différents pour « assembler » les molécules en surface :

376. H. AMSTRONG. *Variable-temperature photoluminescence emission instrumentation and measurements on low yield metals*. Durham University, 2010.

1. A partir d'une monocouche réalisée à l'interface liquide-solide :

Dans la majorité des cas, lorsque nous sommes focalisés en surface, nous observons le même profil spectral et la même dépendance temporelle que pour la molécule en solution (zone 2). Pour rappel, la meilleure approximation était un ajustement bi-exponentiel ce qui semblait indiquer un transfert entre la base et l'étage de la plateforme ou un surplus de molécules de la base. Les pics de la molécule sont ici bien identifiés vers 530 nm, 570 nm et 620 nm bien que ce dernier soit un peu coupé par un filtre passe-haut Semrock Razor Edge 633. Il est donc fort probable que seules les molécules présentes en solution donnent lieu à un signal de fluorescence.

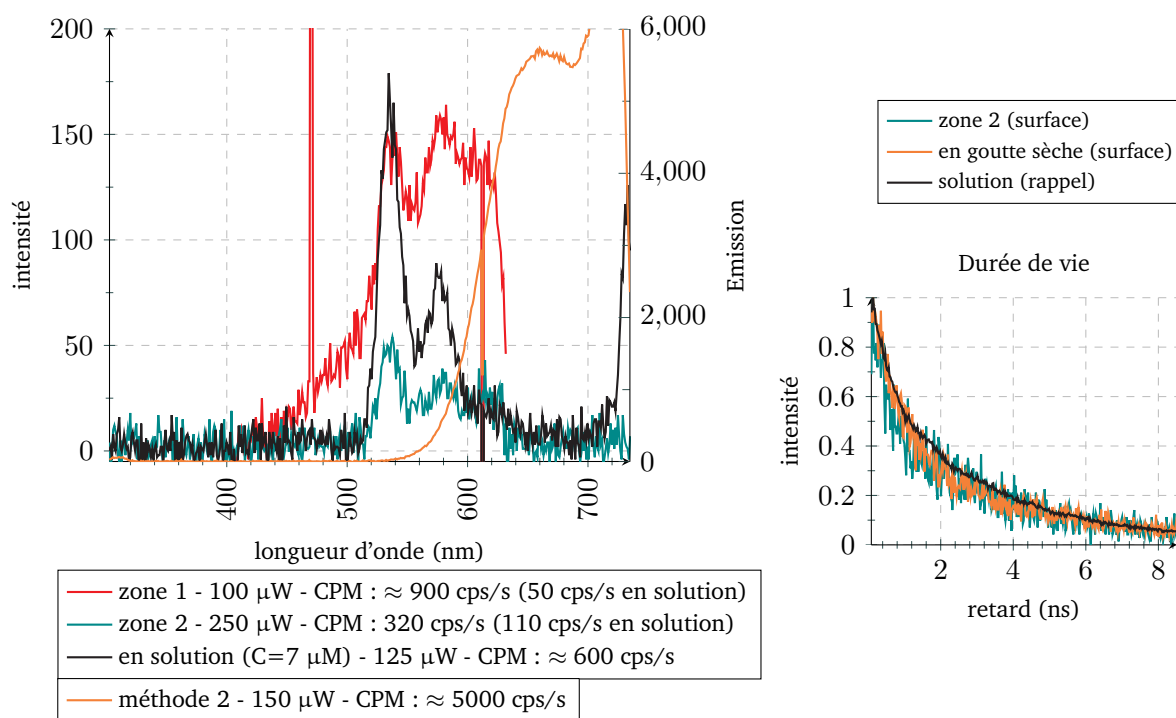
Il est également possible d'enregistrer des spectres d'émission « déformés » (zone 1) où l'influence plasmonique du substrat de cuivre se fait ressentir (le spectre est coupé par la présence du filtre à 633 nm).

2. A partir d'un dépôt de molécules réalisé après évaporation d'une goutte de solution (toluène) :

Seul un important signal présentant une émission vers 650 nm est visible (« émission détectée méthode 2 » figure 11.10). Ce signal n'avait jamais été observé lors des études sur le substrat nu. Une émission sur des substrats de cuivre peut avoir lieu vers 620 nm dans le cas d'une excitation par une lumière non polarisée et pour des substrats de cuivre rendus rugueux par attaque chimique³⁷⁶.

Les feuillets de graphène oxydés peuvent également émettre dans cette zone spectrale, et d'autres études réalisées sous excitation à deux photons sur un film de graphène transféré sur substrat transparent présentent également une émission comprise entre 420 et 600 nm^{377,378}.

Assez étonnamment, la durée de vie, enregistrée simultanément à ce spectre d'émission, est similaire à celle de la molécule en solution. Or le spectre obtenu est complètement différent du spectre de la molécule en solution. On peut se demander si nous n'avons pas formés des agrégats de molécules en surface, bien qu'en général ceux-ci présentent de faibles émissions, ce qui n'est pas le cas ici.



377. J. SHANG et al. *Scientific Reports*, **2**, 1–8, 2012.

378. A.V. KLEKACHEV et al. *SPIE*, **8474**, 847405(8), 2012.

Figure 11.10 — Emission de fluorescence de la plateforme 2 en surface de graphène sur Cu. Les expériences ont été réalisées à 780 nm.

Dans ces études il reste beaucoup d'inconnues puisque nous ne pouvons pas savoir si une monocouche est formée en surface ou si nous sommes plutôt en présence d'agrégats. Il est également possible que les molécules restent plutôt en solution. De plus, le substrat de cuivre est encore contraignant : il possède une émission intrinsèque (pouvant être modifiée par la présence du feuillet de graphène), et son caractère métallique implique la possibilité de création d'interférences (voir discussions ci-dessous).

✱ Il est à noter également qu'un facteur trois à quatre est systématiquement observé lorsque nous nous focalisons en surface par rapport au signal mesuré en solution sans qu'une déformation spectrale soit observée. Lorsque l'influence de la surface se fait ressentir, nous avons des facteurs d'exaltations bien supérieurs. Mais cet effet ne semble pas lié à la présence du feuillet de graphène et donc de l'auto-assemblage, puisqu'il est observé sur les deux faces de la surface. Trop peu d'études ont été réalisées pour comprendre l'origine de cette exaltation. Il pourrait s'agir d'un phénomène d'interférences entre le signal incident et le signal réfléchi en surface. En effet, le faisceau laser et la fluorescence des molécules peuvent tous deux se réfléchir en surface et ensuite interférer (à la manière des expériences réalisées par Drexhage - paragraphe « états excités » 1.2.1, page 24). Mais dans ce cas, nous observerions des interférences destructives et constructives en fonction de la distance à la surface. A priori, les maximum et minimum seraient présents environ tous les $\Lambda_{em}/2n$ soit environ tous les 200 nm mais ils n'ont pas été observés.

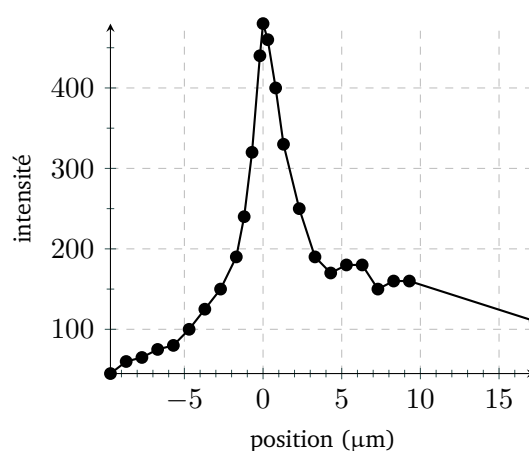


Figure 11.11 — Evolution de l'intensité détectée en fonction de la distance à la surface (aucune déformation n'est observée sur les spectres d'émission).

11.4. Conclusion

Nous avons ici vu que les principales contraintes sont issues des surfaces sur lesquelles se réalise l'auto-assemblage :

- le substrat de graphite absorbe beaucoup trop le rayonnement incident ;
- le substrat de graphène CVD sur cuivre, bien qu'encore à comprendre, met en évidence une luminescence indésirable et vraisemblablement d'origine plasmonique.

Dans ces deux situations, il n'est pas possible d'observer un signal de fluorescence issu de l'auto-assemblage en surface.

De plus, à cause de l'opacité des matériaux utilisés, il est nécessaire de travailler en réflexion dans une goutte de solvant. Dans cette situation, il est impossible de tester conjointement l'auto-assemblage et ses propriétés optiques. La prochaine étape est donc d'envisager de réaliser ce type d'études sur des feuillets de graphène transférés sur substrats transparents. Dans cette situation, il est alors envisageable de concilier des expériences en STM (vérification de l'auto-assemblage), tout en réalisant des mesures optiques.

La nécessité de travailler à l'interface liquide-solide implique que les molécules en solution et présentes en surface sont simultanément sondées. Il est donc assez difficile de discriminer la part de signal provenant des molécules en surface de celle provenant des molécules en solution. Des études menées dernièrement au laboratoire ont montré la possibilité de réaliser des monocouches en évaporant une solution de molécules de concentration bien définie sur des substrats de graphène transférés sur silice. La maîtrise de cette méthode ouvre encore une nouvelle perspective pour allier systèmes auto-assemblés et caractérisations optiques.

Conclusion générale

Toutes ces expériences ont montré qu'il était très difficile de mettre en évidence les changements de propriétés photo-induites d'un système moléculaire auto-assemblé sur une surface métallique. En effet, au delà des difficultés typiques du travail à l'interface liquide-solide et de l'utilisation de dérivés photo-sensibles, il est nécessaire de prendre en considération trois paramètres dont l'optimisation simultanée s'avère en pratique relativement difficile :

1. Interactions molécules-substrat métallique
2. Interactions molécules-molécules
3. Contrôle et caractérisation de l'organisation moléculaire

1. Interactions molécules-substrat métallique

Ainsi, dans le cas de l'azobenzène thiolé greffé à une courte chaîne, seuls deux échantillons, dont un de rugosité très importante (cratères formés suite au flammage) présentent des évolutions d'angle de contact avec les cycles d'illumination. Mais, ces variations étant largement comprises dans les barres d'erreur, il est difficile d'assurer la mise en évidence d'une photo-isomérisation. La distance molécule-surface étant très courte dans ces systèmes (3C), nous nous sommes posés la question du découplage entre groupe photo-actif et surface métallique. Cette hypothèse pouvait être vérifiée en utilisant une chaîne de découplage plus longue, ce qui nous a mené à l'étude de l'azo-c12. Dans ce cas, des mesures de mouillage réalisées sur des SAMs mixtes essentiellement assemblées sur des substrats rugueux semblent attester d'un changement de conformation, bien que ce dernier reste encore assez faible. De faibles variations sont également rapportées dans la littérature, mais dans notre cas, la chaîne terminale aliphatique peut atténuer la variation des propriétés de mouillage lors du changement de conformation de la molécule. De plus, bien qu'il ne s'agisse pas du même phénomène, les caractérisations optiques d'auto-assemblages de dérivés disulfures thiolés fluorescents, mettent en évidence que le découplage apporté par un espaceur similaire ne reste que très partiel : de très faibles signaux fluorescents sont enregistrés et associés à une très forte réduction de la durée de vie de fluorescence. Mais ces études optiques soulignent également l'importance des transferts intermoléculaires au sein des couches formées par les entités thiolées.

2. Interactions molécules-molécules

Densité des dérivés thiolés

La principale difficulté rencontrée est directement liée à la molécule choisie : l'azobenzène greffé sur la chaîne aliphatique à tête d'accroche soufrée. Ainsi, le point le plus critique se situe au niveau de la densité moléculaire. L'avantage de ces systèmes est bien évidemment de pouvoir former spontanément des auto-assemblages plutôt bien définis et stables dans le temps. Mais la proximité entre molécules voisines est d'environ 5 Å et correspond grossièrement au schéma

d'adsorption d'atomes de soufre évaporés sur or¹¹⁶. La formation de ce type de monocouche semble donc suivre les mêmes phases d'organisation que les alcanes thiols non fonctionnalisés : les molécules au départ adoptent une position allongée en surface, puis les interactions entre chaînes aliphatiques aidées dans notre cas des interactions $\pi - \pi$ permettent un redressement des molécules. Si l'encombrement des groupements substitués le permet, ce qui est ici notre cas, les molécules vont diffuser sur la surface et se réorganiser de manière à former l'ensemble le plus dense possible. Cette organisation et cette densité vont être indirectement reliées au nombre de défauts présents sur la surface d'or. Des structures un peu différentes de celles formées par les alcanes thiols peuvent être visualisées en STM sur ces composés azoïques. Ces structures sont probablement liées à la présence des groupements aromatiques et aux différentes orientations adoptées par les molécules voisines.

Mais, pour des systèmes comme les azobenzènes où un volume minimal est requis pour permettre le changement de conformation *trans*→*cis*, la gêne stérique occasionnée par un assemblage dense rend vraisemblablement impossible toute photo-isomérisation sauf à l'endroit de défauts. D'ailleurs, cette forte densité moléculaire est probablement à l'origine de transferts d'énergie important entre molécules comme l'attestent les signaux de fluorescence enregistrés sur les SAMs de fluorophore sur or monocristallin (aucun signal en SAM pure, un faible signal en SAMs mixtes).

Dilution des entités photo-actives au sein d'une SAM

Pour contourner ces problèmes de volume libre, il est donc nécessaire de diminuer la densité de ces photochromes en surface mais de manière homogène, c'est-à-dire en évitant le plus possible la ségrégation de phase ou la création d'agrégats qui ne résolvent que partiellement ce problème. La réalisation de SAMs mixtes est une méthode intéressante mais se trouve être très difficile à maîtriser. De nombreux paramètres extérieurs, comme la qualité du substrat, le solvant, le choix de l'entité de dilution, la température, . . . , influencent directement la cinétique des deux espèces en présence et donc leur proportion relative en surface. D'une manière générale, il semble que lorsque les deux espèces sont très différentes, la ségrégation de phase ne peut être évitée. Néanmoins, il me semble qu'il n'est pas impossible de réussir à optimiser la répartition en surface, mais cette réussite demande beaucoup d'optimisation, des vérifications systématiques avec différentes entités de dilution tout en maîtrisant le plus possible le nombre de défauts de la surface d'or ainsi que les conditions ambiantes (atmosphère, température).

Solutions

Pour permettre une dilution plus efficace des entités azoïques thiolées ou pour diminuer les interactions intermoléculaires, plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- comme le montrent les études rapportées au chapitre 12, la conception de molécules présentant un ancrage, ou un groupement, plus volumineux ouvre des perspectives intéressantes pour apporter directement un espace suffisant à chaque entité photo-sensible ;
- l'utilisation de nano-objets métalliques à petits rayons de courbures pour augmenter localement l'espacement intermoléculaire et limiter les interactions entre molécules.

nano-particules colloïdales : l'utilisation de nano-particules d'or de petit diamètre semble efficace. Il s'agit d'une perspective intéressante mais pour laquelle de nombreux paramètres restent à optimiser. D'après les études réalisées en collaboration avec le laboratoire PMC de l'Ecole Polytechnique, la fonctionnalisation de nano-particules d'or par des dérivés azo-thiolés implique un échange de surfactant. Cet échange semble assez difficile à réaliser et n'est pas très stable

116. M.M. BIENER et al. *Surface Science*, **601**, 1659–1667, 2007.

dans le temps : les particules ayant une tendance à s'agréger au delà de quelques heures. L'utilisation de nano-structures de type « nano-plates », qui correspondent à de longues feuilles d'or, pourraient, à la manière des études réalisées par Joshi³⁰¹ induire des exaltations de signaux grâce aux effets de bords mais le problème reste identique car ces structures sont enrobées de surfactant.

nano-structures d'or : il devrait être plus facile de fonctionnaliser des structures d'or dépourvues de surfactant. Dans ce cadre nous pouvons citer l'utilisation d'or semi continu, de dépôts de plots d'or sur surface nanoporeuse ou encore l'utilisation de la technique de « lithographie par nanosphères »

- des substrats d'or semi-continus peuvent être assimilés localement à des nano-particules mais le problème du surfactant ne se pose plus. Les molécules thiolées ne peuvent donc que s'assembler et recouvrir l'ensemble de la surface sans présenter, probablement, des structures très organisées. Des mesures STM sur ce type de substrat sont très difficiles et ne permettraient pas de mettre en évidence une photo-isomérisation. Peut être que des variations de travail de sortie en photo-émission pourraient être enregistrées sous éclairage, mais il faudrait dans ce cas disposer d'une très bonne résolution en énergie quand on considère les quelques résultats issus de la littérature avec ce type de caractérisations (quelques dizaines de meV).
- il pourrait être possible de créer une surface nanostructurée de petits plots d'or sur graphite en jouant sur l'hydrophobie de l'or avec le graphite. Imaginons un substrat de graphite fonctionnalisé par un réseau nano-poreux de TSB-3,5 (présenté à la partie « SAMs physisorbées ») sur lequel quelques angströms d'or sont évaporés. Si le mouillage de l'or sur les molécules auto-assemblées est suffisamment différent du mouillage de l'or sur graphite, alors l'or évaporé se répartit périodiquement en surface. Dans ce cas, les entités thiolées se grefferaient sur ces « plots » en présentant probablement de nombreux défauts d'organisation, et donc de faibles interactions intermoléculaires.
- de manière peut-être plus contrôlée, nous pouvons aussi envisager la solution des nanosphères lithographiées pour obtenir des nanostructures rugueuses d'or³⁷⁹. Il s'agit tout d'abord de réaliser un auto-assemblage de billes de silice sur lequel une couche métallique est évaporée. Après rinçage des billes, seul l'or reste en surface selon une périodicité définie par l'assemblage de nano-billes (voir figure 11.12).

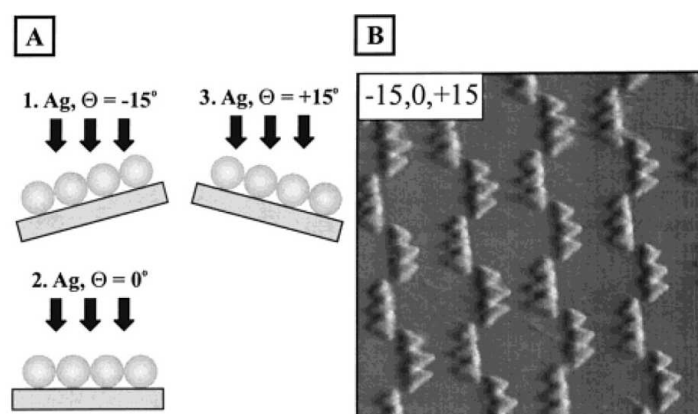


Figure 11.12 — Trois évaporations de 10 nm argent successives sur un auto-assemblage de billes de silice ($D=542$ nm) permettent d'obtenir une chaîne de structures triangulaires d'or après rinçage des billes³⁷⁹. (A) : schéma représentant les trois évaporations successives réalisées à différents angles d'approche (-15° , 0° et $+15^\circ$). (B) : image AFM des nanostructures d'or créées sur mica - $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$.

Bien que des modes plasmoniques de couplage doivent encore exister entre deux ou plusieurs structures d'or voisines, cette autre solution permettrait probablement un assemblage des

301. G.K. JOSHI et al. *Nano Lett.*, **14**, 532–540, 2014.

379. C.L. HAYNES et al. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5599–5611, 2001.

dérivés azoïques qui limiterait les transferts de charge entre molécules voisines. Mais la rugosité importante de ce type de surface limite les caractérisations par des techniques de sonde locale comme le STM. Cette technique permet en effet une haute résolution, mais comme nous l'avons vu elle induit également des perturbations du champ proche (effets mécaniques et électroniques). De plus, elle est restreinte à des systèmes conduisant très bien le courant tunnel, et donc à des systèmes moléculaires de faible longueur ce qui est en opposition avec la nécessité de découpler de manière électronique le groupe photo-actif de la surface métallique.

3. Contrôle et caractérisation de l'organisation moléculaire

Ainsi, la mise en évidence d'une photo-isomérisation par la microscopie à effet tunnel semble assez difficile, au moins dans nos conditions expérimentales. La présence de la pointe et les conditions électroniques utilisées dans une jonction tunnel impliquent des instabilités de conductivité des molécules et dans certains cas, une désorganisation de la monocouche. Les études de luminescence sous la pointe STM, bien que réalisées dans des conditions d'expérimentation différentes de l'imagerie habituelle (forte tension et très grand courant tunnel), soulignent néanmoins que ce type de monocouches est assez vulnérable.

Mais surtout, la plus grande inconnue est de comprendre ce que nous imageons vraiment. La pointe STM est-elle plutôt au niveau de l'atome de soufre, « quelque part » dans la monocouche ou sur le dessus ? De plus, de quelle manière les conditions d'imagerie utilisées modifient la localisation de la pointe à l'intérieur de ces monocouches ; c'est-à-dire : selon les conditions appliquées (en dehors du régime de l'émission de photons un peu particulier), la pointe image-t-elle le dessus ou l'intérieur de la monocouche ? Bien que systématiquement éludées dans la littérature, toutes ces questions rendent très difficiles l'interprétation des images obtenues et les modifications visualisées dans le cas des monocouches formées par les entités azobenzènes.

solution : technique associant STM et AFM en simultané ?

Pour répondre aux interrogations soulevées par la microscopie à effet tunnel, l'utilisation d'un dispositif expérimental combinant STM et AFM est envisagée. Cette expérience originale a été développée par certains de nos collègues (groupe dirigé par J. Cousty) et a montré la possibilité d'apporter des observations complémentaires topographiques et électroniques en utilisant conjointement les modes STM et AFM³⁸⁰. Dans cette expérience sous bâti ultra-vide, plusieurs types de mesures sont possibles :

1. le mode AFM : une pointe (fixée à un diapason en mode shear-force) permet d'obtenir la topographie AFM de la surface ;
2. le mode STM : la topographie électronique de la surface est obtenue par une imagerie STM standard ;
3. le mode STM/AFM combiné : alors que la pointe est en condition tunnel, il est possible d'enregistrer simultanément les variations des forces de dissipation entre pointe et surface ;
4. le mode AFM/STM combiné : alors que la pointe est en condition d'imagerie AFM (a priori le haut de la monocouche est visualisé), il est possible d'enregistrer une cartographie des variations du courant tunnel moyen, $\langle I_t \rangle$, détecté simultanément.

Cette technique a l'avantage de préserver la monocouche des interactions extérieures (ultra haut vide) et permet d'obtenir des informations complètes et locales du système étudié. Ce type de technique peut notamment permettre une meilleure interprétation des images STM car elle permet de décorréler les variations locales de densité électronique (STM) des variations de topographie (AFM).

380. J.A. Moran MEZA. *Propriétés structurales et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM*. Physique. Université Paris Sud XI, 2013.

De nouvelles pistes à explorer...

1. Nano-Pores moléculaires

Des structures moléculaires nanoporeuses peuvent être utilisées pour l'insertion de molécules spécifiques (système « hôte-invité »). Notamment, les réseaux de PTCDI/Mélamine, obtenus par création de liaisons hydrogène entre deux types de molécules (PTCDI et mélamine), présentent ce type d'auto-assemblage nano-poreux. Ainsi, l'utilisation d'un tel réseau de PTCDI/Mélamine s'est montrée efficace pour l'insertion de différents composés thiolés et notamment des entités biphenyles^{381,382} (voir figure 11.13). Des développements réalisés dans l'équipe de P. Lang ont montré que d'autres entités à tête souffrée (adamantanethiol, junglonethiol) peuvent être également isolés dans ce système de nano-pores moléculaires³⁸³.

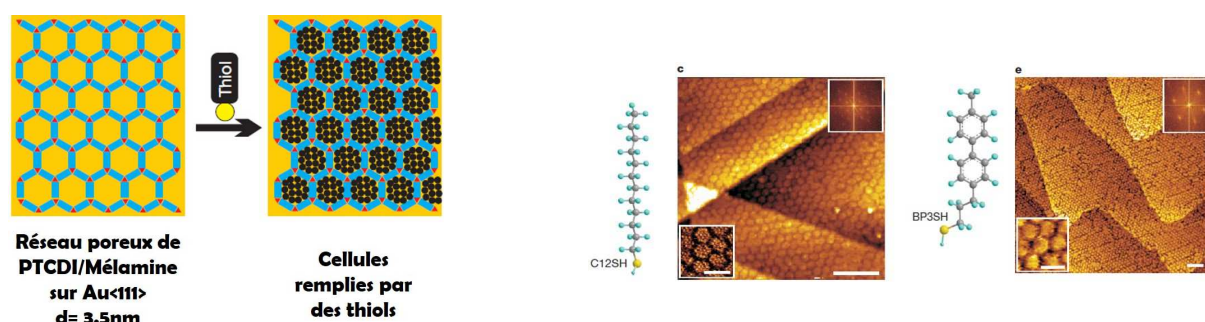


Figure 11.13 – Représentation du système nano-poreux PTCDI/Mélamine dont les cavités peuvent être remplies par des dérivés thiolés comme un dodecanethiol ou un biphenyl thiolé³⁸².

En collaboration avec l'équipe de P. Lang, de l'institut Itodys de l'université Paris 7, nous avons envisagé d'insérer les entités azoïques thiolées dans un réseau pré-formé de PTCDI / Mélamine sur or. L'idée de recourir à ce système est de bénéficier notamment des effets de bords de chaque pore. En effet, à l'intérieur de chaque pore une dizaine de thiols peuvent s'insérer mais adoptent le réseau dense habituel. Par contre, les molécules se trouvant en bordure de ces pores possèdent un volume libre plus important. Ainsi, en bénéficiant de ces « effets de bords », il est possible de diminuer les interactions entre molécules photo-actives.

Des premiers essais ont été réalisés mais nécessiteraient d'être poursuivis et approfondis. En effet, la stabilité du réseau PTCDI/Mélamine s'avère être en compétition avec la réalisation d'une SAMs de thiols. Les entités thiolées ont tendance à se substituer en surface à ce réseau nano-poreux : l'imagerie STM dévoile essentiellement un réseau de dérivés thiolés et le réseau PTCDI/Mélamine semble ne plus être présent en surface, ou que très localement. Par manque de temps, nous n'avons pas cherché à optimiser les conditions de réalisation de ce type de surface, nécessitant d'importants approfondissements. Pourtant, en associant des molécules de type PTCDI (par exemple du NTCDI) aux molécules de mélamine, il est possible de faire varier la taille des pores du réseau nano-poreux formé. Ainsi, la maîtrise du réseau à larges pores (PTCDI/Mélamine) permettrait d'envisager une seconde étape d'optimisation en réduisant la taille des pores formés de manière à n'avoir plus que deux à trois molécules invitées³⁸⁴.

381. M.T. RAISANEN et al. *Chem. Sci.*, **3**, 84–92, 2012.

382. R. MADUENO et al. *Nature*, **454**, 618–621, 2008.

383. J. TEYSSANDIER. *Elaboration de réseaux supramoléculaires nanoporeux sur Au(111) par voie de solution; croissance dirigée et propriétés de nano-objets moléculaires et métalliques invités*. Chimie Physique. Université de Paris Diderot, 2013.

384. J. TEYSSANDIER et al. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8737–8745, 2013.

2. Systèmes dits de plateforme

La dernière partie a montré que les systèmes physisorbés, ou tecton Janus, permettent d'apporter un espace intermoléculaire intrinsèque plus important que les entités à tête soufrée. Une molécule occupe cette fois-ci environ 7 nm^2 contre $0,25$ à $0,3 \text{ nm}^2$ pour les azos thiolés. De plus, il est possible de réaliser des SAMs mixtes, en mélangeant plateformes non fonctionnalisées et fonctionnalisées, sans être contraint par des ségrégations de phase. Du point de vue du découplage avec la surface de la molécule photo-active, les plateformes avec un pont cyclophane soufré en position « méta » (qui permet une inclinaison de la molécule de l'étage) semblent intéressantes. D'autant plus que l'auto-assemblage est conservé même après le greffage d'une longue chaîne aliphatique sur le pont cyclophane. Si besoin, il est d'ailleurs possible de rajouter un deuxième pont cyclophane sur le premier pour éloigner encore plus le photochrome considéré de la surface³¹⁸.

Nos études sur les entités azobenzènes n'ont cependant pas mis en évidence une photo-isomérisation une fois ces molécules adsorbées en surface de graphite. Mais différents problèmes comme l'absorption du graphite, les durées de vie très courtes de l'état *cis* et une photodégradation des molécules peuvent expliquer ce comportement. Les études optiques sur substrats graphitiques, ont souligné quant à elles l'importance de la contribution de l'absorption de la surface sur le signal détecté.

Le point clé de ces expériences est la possibilité d'utiliser ces propriétés d'auto-assemblages sur graphène tout en conservant notre savoir-faire acquis sur graphite, ce qui renforce notre intérêt pour ce système. Les études présentées dans ce manuscrit ont été uniquement réalisées sur du graphène créé par CVD sur des substrats de cuivre. Bien que de nombreux points seraient à approfondir pour comprendre les signaux optiques recueillis, il semble très difficile de mettre en évidence un signal moléculaire avec ce substrat.

Le graphène créé par CVD/Cu a pour avantage d'être aisément transférable sur tout type de surface et notamment de silice. Dans le principe, l'étape de transfert du feuillet de graphène est assez simple mais elle nécessite tout de même l'acquisition d'un certain savoir-faire pour limiter, notamment, le nombre de craquelures du feuillet qui affecte sa qualité. Aujourd'hui, la disponibilité commerciale de substrats de silice recouverts d'un monofeuillet de graphène offre de nouvelles perspectives pour l'étude des propriétés optiques de systèmes auto-organisés. Ainsi T. Sghaier, stagiaire de M2, a mis en évidence, par STM, la conservation de la propriété d'auto-assemblage de molécules de PTCDI sur des feuillets ainsi transférés. Cette caractérisation permet également d'attester de la bonne qualité de ce type de graphène. L'utilisation de substrats transparents permettant un auto-assemblage offre la possibilité d'allier à la fois contrôle de l'assemblage par une technique de sonde locale (imagerie par le dessus) et mesures optiques (excitation par le dessous) à l'aide d'un statif de microscope inversé par exemple (voir figure 11.14). Etant données ses propriétés électroniques spécifiques, il faut cependant noter que le graphène peut induire des transferts de charges conduisant à une forte atténuation voire une extinction du signal de fluorescence d'adsorbats³⁸⁵. Mais les propriétés opto-électroniques restent encore mal connues et de nombreuses voies sont à explorer (fonctionnalisation, effets plasmoniques, formation d'assemblages de type agrégats J, ...)

385. A. SCHLIERF et al. *J. Mater. Chem. C*, **2**, 3129–3143, 2014.

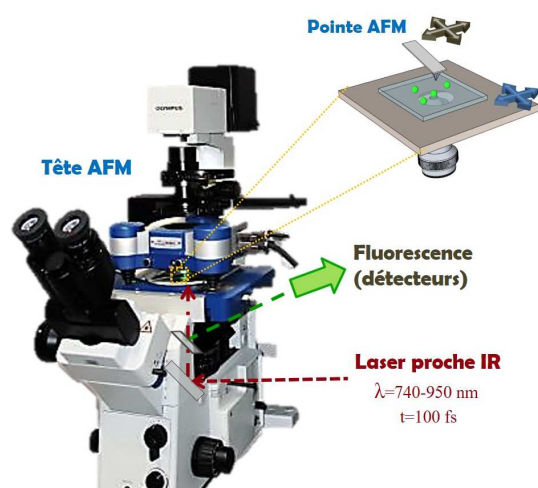


Figure 11.14 – Représentation du couplage sonde locale (ici un AFM) et d'une excitation optique sur un statif de microscope inversé. A l'aide d'un substrat transparent, la caractérisation topographique se fait sur le dessus alors que l'excitation optique se fait par le dessous (ici le laser femtoseconde que nous utilisons est mentionné, mais le montage reste valable avec un laser visible).

L'autre point délicat de ces systèmes est lié à la nécessité de travailler à l'interface liquide / solide qui rend difficile l'identification du signal propre aux molécules assemblées en surface de celui émis par les molécules en solution. Mais ce problème peut être contourné de différentes façons :

- il est envisageable d'assurer la stabilité de l'auto-assemblage en réticulant le système moléculaire une fois celui-ci assemblé en surface ;
- il est aussi possible de réaliser des systèmes auto-organisés à l'air en laissant évaporer des gouttes de solution. En contrôlant la concentration moléculaire de façon à n'obtenir qu'une seule monocouche, il devient alors possible de s'affranchir de l'interface liquide-solide.

Bien que préliminaires, ces résultats n'en demeurent pas moins très encourageants et prometteurs au vu de toutes les difficultés préalablement pointées et discutées dans ce manuscrit. Au-delà de la possibilité de réaliser des études conjointes topographique (par sondes locales STM ou AFM) et optique (absorption ou émission), un faisceau laser focalisé une pointe AFM ou STM peut aussi être mis à profit pour générer des exaltations locales de champ en bout de pointe³⁸⁶. La mise en œuvre de ces techniques sur ce type d'échantillons ouvre ainsi la voie à des caractérisations optiques aux résolutions nanométriques, voire moléculaires.

386. A. HARTSCHUH. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8178–8191, 2008.

Bibliographie

- [1] J-M. LEHN. In : *Auto-processus, systèmes supramoléculaires programmés*. chap. 9. 1995. (voir p. 12)
- [2] G.M. WHITESIDES et B.A. GRZYBOWSKI. Self-Assembly at All Scales. *Science*, **295**, 2418–2421, 2002 (voir p. 12).
- [3] J.R. LAKOWICZ. sous la dir. de SPRINGER SCIENCE et BUSINESS MEDIA 2007. (voir pp. 18, 82)
- [4] L. NOVOTNY et B. HECHT. Cambridge University Press, 2006. (voir p. 19)
- [5] R. CARMINATI et C. BOCCARA. *Optique (2ème partie)- Lumière et Matière*. 2013-2014. (voir pp. 19, 24)
- [6] J. WEINER et P.-T. HO. *Light-Matter Interaction : Fundamentals and Applications*. 2002. (voir p. 19)
- [7] D. HAGAN et P.G. KIK. *Light-Matter Interaction : Courses notes*. 2013. (voir p. 19)
- [8] H. KUHN. Classical aspects of Energy Transfer in Molecular Systems. *Journal of Chemical Physics*, **53**, 101–108, 1970 (voir p. 22).
- [9] R. CHANCE et R. SILBEY A. PROCK. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *Journal of Chemical Physics*, **60**, 2744–2748, 1974 (voir p. 22).
DOI : [10.1063/1.1681437](https://doi.org/10.1063/1.1681437)
- [10] K.H. DREXHAGE. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence*, **1**, 693–701, 1970 (voir pp. 22, 25).
- [11] R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY. Frequency shifts of an electric-dipole transition near a partially reflecting surface. *Physical Review A*, **12**, 1448–1452, 1975 (voir pp. 22, 25).
- [12] R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY. Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces. *Advanced Chemical Physics*, **37**, 1–65, 1978 (voir pp. 22, 25).
- [13] W.L. BARNES. Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics*, **45**, 661–699, 1998 (voir p. 24).
- [14] E.M. PURCELL. Spontaneous Emission Probabilities at Radio-frequencies. *Proceedings in American Physical Society*, **69**, 681, 1946 (voir p. 24).
- [15] D. KLEPPNER. Inhibited Spontaneous Emission. *Physical Review Letter*, **47**, 233–236, 1981 (voir p. 25).
- [16] W. LUKOSZ et R.E. KUNZ. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. *Journal of Optical Society America*, **67**, 1607–1615, 1977 (voir p. 25).
- [17] P.T. LEUNG et T.F. GEORGE. Energy-transfer theory for the classical decay rates of molecules at rough metallic surfaces. *Physical Review B*, **36**, 4664–4671, 1987 (voir p. 25).
- [18] R. HUSSAIN, D. KEENE, N. NOGINOVA et M. DURACH. Spontaneous Emission of electric and magnetic dipoles in the vicinity of thin and thick metal. *Optics Express*, **22**, 7744–7755, 2014 (voir p. 25).
- [19] F. D. STEFANI, K. VASILEV, N. BOCCHIO, F. GAUL, A. POMOZZI et M. KREITER. Photonic mode density effects on single-molecule fluorescence blinking. *New Journal of Physics*, **9**, 21, 2007 (voir p. 25).
DOI : [10.1088/1367-2630/9/2/021](https://doi.org/10.1088/1367-2630/9/2/021)

- [20] G. COLAS DES FRANCS, G. SANCHEZ-MOSTEIRO, M. UJU-GONZALES, L. MARKEY, N. VAN HULST et A. DEREUX. Single molecules probe local density of modes around photonic nanostructures. *Journal of Microscopy*, **229**, 210–216, 2007 (voir p. 25).
- [21] A.G. BROLO, S.C. KWOK, M.G. MOFFITT, R.GORDON, J.RIORDON et K.L. KAVANAGH. Enhanced Fluorescence from Arrays of nanoholes in a Gold Film. *Journal of American Chemical Society*, **127**, 14936–14941, 2005 (voir p. 25).
- [22] M.J.R. PREVITE, K. ASLAN, Y. ZHANG et C. D. GEDDES. Metal-Enhanced Surface-Plasmon Coupled Phosphorescence. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 6051–6059, 2007 (voir p. 25).
- [23] M. STEINER, F. SCHLEIFENBAUMN, C. STUPPERICH, A.V. FAILLA, A. HARTSCHUH et A.J. MEIXNER. Microcavity-Controlled Single Molecule Fluorescence. *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 2190–2196, 2005 (voir p. 25).
- [24] H. CANG, A. LABNO, C. LU, X. YIN, M. LIU, C. GADDE, Y. LIU et X. ZHANG. Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging. *Nature*, **469**, 385–389, 2011 (voir p. 25).
DOI : [10.1038/nature09698](https://doi.org/10.1038/nature09698)
- [25] L. POLERECKY, J. HAMRIE et B.D. MACCRAITH. Theory of the radiation of dipoles placed within a multilayer system. *Applied Optics*, **39**, 3968–3977, 2000 (voir p. 25).
- [26] J. MALICKA, I.GRYCZYNSKI, B.P. MALIWAL, J. FANG et J.R. LAKOWICZ. Fluorescence Spectral Properties of Cyanine Dye Labeled DNA Near Metallic Silver Particles. *Biopolymers*, **72**, 96–104, 2003 (voir p. 25).
- [27] T. HAKALA. *Applications of light-matter interaction in nano-sciences*. Département de physique. Université de Jyväskylä, Finlande, 2009. (voir p. 25)
- [28] K. VASILEV. *Fluorescence near metal interfaces*. Département de mathématiques. Université de Halle, Wittenberg, Allemagne, 2004. (voir p. 25)
- [29] P. ANDREW. *Molecular fluorescence near metallic interfaces*. Faculté des sciences. Université de Exeter, Angleterre, 1998. (voir p. 25)
- [30] E. LE MOAL. *Développement et organisation de nanostructures : applications à l'exaltation des processus optiques pour la biologie*. Département de physique. Université de Pierre et Marie Curie, France, 2007. (voir p. 25)
- [31] K.H. DREXHAGE. Interaction of light with monomolecular dye lasers. *Progress in Optics*, **12**, 165–232, 1974 (voir p. 25).
- [32] R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY. Comments on the classical Energy Transfer. *Journal of Chemical Physics*, **62**, 2245–2263, 1975 (voir p. 25).
- [33] R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY. Luminescent lifetime near multiple interfaces : a quantitative comparison of theory and experiment. *Chemical Physics Letters*, **33**, 590–592, 1975 (voir p. 25).
DOI : [10.1016/0009-2614\(75\)85781-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85781-2)
- [34] R. CHANCE, A.H. MILLER, A. PROCK et R. SILBEY. Fluorescence and energy transfer near interfaces : The complete and quantitative description of the Eu+3/mirror systems. *The Journal of Chemical Physics*, **63**, 1589–1595, 1975 (voir p. 25).
DOI : [10.1063/1.431483](https://doi.org/10.1063/1.431483)
- [35] R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY. Decay of an emitter between two parallel mirrors. *Journal of Chemical Physics*, **62**, 771–772, 1975 (voir p. 25).
- [36] A.V. ZAYATS, I.I.SMOLYANINOV et A.A. MARADUDIN. Nano-optics of surface plasmons polaritons. *Physics Reports*, **408**, 131–314, 2005 (voir pp. 29, 33).
- [37] M. L. BRONGERSMA et P.G. KIK. *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer, 2007. (voir p. 29)
- [38] L. DOUILLARD et F. CHARRA. High-resolution microscopy of plasmon field distributions by scanning tunneling luminescence and photoemission electron microscopies. *Comptes Rendus Physique*, **13**, 815–829, 2012 (voir p. 32).
DOI : [10.1016/j.crhy.2012.10.001](https://doi.org/10.1016/j.crhy.2012.10.001)
- [39] J.K. GIMZEWSKI, B. REIHL, J.H. COOMBS et R.R. SCHLITTER. Photo-emission with the Scanning Tunneling Microscope. *Zeitschrift für Physik B, Condensed Matter*, **72**, 497–501, 1998 (voir p. 32).

- [40] J.K. GIMZEWSKI, J.K. SASS, R.R. SCHLITTER et J. SCHOTT. Enhanced Photon Emission in Scanning Tunneling Microscopy. *Europhysics Letters*, **8**, 435–440, 1989 (voir p. 32).
- [41] R. BERNDT, J.K. GIMZEWSKI et P. JOHANSSON. Inelastic tunneling excitation of tip-induced plasmon modes on noble-metal surfaces. *Physic Review Letter*, **67**, 3796–3, 1991 (voir p. 32).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.67.3796](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3796)
- [42] A.O. GUSEV, A. TALEB, F. SILLY, F. CHARRA et M.P. PILENI. Inhomogeneous photon emission properties of self-assembled metallic nanocrystals. *Advanced Materials*, **12**, 633–635, 2000 (voir p. 33).
- [43] R. BERNDT et J.K. GIMZESKI. Photon emission in scanning tunneling microscopy : Interpretation of photon maps of metallic systems. *Physical Review B*, **48**, 115002(5), 1993 (voir p. 33).
DOI : [10.1103/PhysRevB.48.4746](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4746)
- [44] S. DIVITT, P. BHARADWAJ et L. NOVOTNY. The role of gap plasmons in light emission from tunnel junctions. *Optics Express*, **21**, 27452–27459, 2013 (voir p. 33).
DOI : [10.1364/OE.21.027452](https://doi.org/10.1364/OE.21.027452)
- [45] T-Z. HAN, H. LIU, K. SUDOH, R. NISHITANI et H. IWASAKI. Anomalous Enhancement of Scanning Tunneling Microscope-Excited Light Emission from Gold Films on Graphite Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, **48**, 115002, 2009 (voir p. 33).
DOI : [10.1143/JJAP.48.115002](https://doi.org/10.1143/JJAP.48.115002)
- [46] R. BERNDT, R. GAISCH, J.K. GIMZEWSKI, B. REIHL, R.R. SCHLITTLER, W.D. SCHNEIDER et M. TSCHUDY. Photon Emission at Molecular Resolution induced by a Scanning Tunneling Microscope. *Science*, **262**, 1425–1427, 1993 (voir p. 33).
DOI : [10.1126/science.262.5138.1425](https://doi.org/10.1126/science.262.5138.1425)
- [47] K. SAKAMOTO, K. MEGURO, R. ARAFUNE, M. SATOH, Y. UEHARA et S. USHIODA. Light emission spectra of the monolayer-island of C60 molecules on Au(111) induced by scanning tunneling microscope. *Surface Science*, **502-503**, 149–155, 2002 (voir p. 34).
- [48] E. CAVAR, M-C. BLÜM, M. PIVETTA, F. PATTHEY, M. CHERGUI et W-D. SCHNEIDER. Fluorescence and Phosphorescence from Individual C60 Molecules Excited by Local Electron Tunneling. *Physical Review Letters*, **95**, 196102(4), 2005 (voir p. 34).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.95.196102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.196102)
- [49] F. ROSSEL, M. PIVETTA, F. PATTHEY et W-D. SCHNEIDER. Plasmon enhanced luminescence from fullerene molecules excited by local electron tunneling. *Optics Express*, **17**, 2714–2721, 2009 (voir p. 34).
- [50] F. ROSSEL, M. PIVETTA et W-D. SCHNEIDER. Luminescence experiments on supported molecules with the scanning tunneling microscope. *Surface Science Reports*, **65**, 129–144, 2010 (voir p. 34).
DOI : [10.1016/j.surfrep.2010.06.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.06.001)
- [51] G. HOFFMANN, L. LIBIOULLE et RICHARD BERNDT. Tunneling induced luminescence from adsorbed organic molecules with submolecular lateral resolution. *Physical Review B*, **65**, 212107(4), 2002 (voir p. 34).
DOI : [10.1103/PhysRevB.65.212107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.212107)
- [52] X.H. QIU, G.V. NAZIN et W. HO. Vibrationally Resolved Fluorescence Excited with Submolecular Precision. *Science*, **299**, 542–546, 2003 (voir p. 35).
DOI : [10.1126/science.1078675](https://doi.org/10.1126/science.1078675)
- [53] S.W. WU, G.V. NAZIN et W. HO. Intramolecular Photon Emission from a Single Molecule in Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review B*, **77**, 205430(5), 2008 (voir p. 35).
DOI : [10.1103/PhysRevB.77.205430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205430)
- [54] A. KABAKCHIEV, K. KUNKE, T. LUNTZ et K. KERN. Electroluminescence from Individual Pentacene Nanocrystals. *Chem.Phys.Chem*, **11**, 3412–3416, 2010 (voir p. 35).
DOI : [10.1002/cphc.201000531](https://doi.org/10.1002/cphc.201000531)
- [55] Z.C. DONG, X.L. GUO, A.S. TRIFONOV, P.S. DOROZHNIKIN, K.MIKI, K.KIMURA, S.YOKOYAMA et S. MASHIKO. Vibrationally Resolved Fluorescence from Organic Molecules near Metal Surfaces in a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, **92**, 086801(4), 2004 (voir p. 35).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.92.086801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.086801)

- [56] X-L. GUO, Z-C. DONG, A.S. TRIFONOV AND S. YOKOYAMA, S. MASHIKO et T. OKAMOTO. Tunneling-electron-induced molecular luminescence from a nanoscale layer organic molecules on metal substrates. *Applied Physics Letters*, **84**, 969–971, 2004 (voir p. 35).
DOI : [10.1063/1.1646456](https://doi.org/10.1063/1.1646456)
- [57] I.I. RZEZNICKA, T. YAMADA et M. KAWAI. Light emission from PTCDA bilayer on Au(111) induced in scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, **605**, 2032–2037, 2011 (voir p. 36).
DOI : [10.1016/j.susc.2011.07.024](https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.07.024)
- [58] G. REECHT, F. SCHEURER, V. SPEISSER, Y.J. DAPPE, F. MATHEVET et G. SCHULL. Electroluminescence of a Polythiophene Molecular Wire Suspended between a Metallic Surface and the Tip of a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letter*, **112**, 047403(5), 2014 (voir p. 36).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.112.047403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.047403)
- [59] S-E. ZHU, Y-M. KUANG, F. GENG, J-Z. ZHU, C-Z. WANG, Y-J YU, Y. LUO, Y. XIAO, K-Q. LIU, Q-S. MENG, L. ZHANG, S. JIANG, Y. ZHANG, G-W. WANG, Z-C. DONG et J.G. HOU. Self-Decoupled Porphyrin with a Tripodal Anchor for Molecular-Scale Electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 15794–15799, 2013 (voir p. 36).
DOI : [10.1021/ja4048569](https://doi.org/10.1021/ja4048569)
- [60] T. UEMURA, M. FURUMOTO, T. NAKANO, M. AKAI-KASAYA, A. SAITO, M. AONO et Y. KUWAHARA. Local-plasmon-enhanced up-conversion fluorescence from copper phthalocyanine. *Chemical Physics Letters*, **448**, 232–236, 2007 (voir p. 37).
DOI : [10.1016/j.cplett.2007.09.084](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.084)
- [61] T. UEMURA, M. AKAI-KASAYA, A. SAITO, M. AONO et Y. KUWAHARA. Spatially resolved detection of plasmon-enhanced fluorescence using scanning tunneling microscopy. *Surface and Interface Analysis*, **40**, 1050–1053, 2008 (voir p. 37).
DOI : [10.1002/sia.2839](https://doi.org/10.1002/sia.2839)
- [62] Z.C. DONG, X.L. ZHANG, H.Y. GAO, Y. LAO, C. ZHANG, L.G. CHEN, R. CHEN, R. ZHANG, X. TAO, Y. ZHANG AND J.L. YANG et J.G. HOU. Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons. *Nature Photonics*, **4**, 50–54, 2010 (voir p. 37).
DOI : [10.1038/NPHOTON.2009.257](https://doi.org/10.1038/NPHOTON.2009.257)
- [63] N.L. SCHNEIDER et R. BERNDT. Plasmonic excitation of light emission and absorption by porphyrine molecules in a scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, **86**, 035445(4), 2012 (voir p. 37).
DOI : [10.1103/PhysRevB.86.035445](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035445)
- [64] K. MIWA, M. SAKAUE, B. GUMHALTER et H. KASAI. Effects of plasmon energetics on light emission induced by scanning tunneling microscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **26**, 222001(10), 2014 (voir p. 37).
DOI : [10.1088/0953-8984/26/22/222001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/22/222001)
- [65] K. PERRONET et F. CHARRA. STM-induced photon emission at the solid-liquid interface. *Physical Review B*, **67**, 153402–153405, 2003 (voir p. 37).
DOI : [10.1103/PhysRevB.67.153402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.153402)
- [66] R. BEAMS, P. BHARADWAJ et L. NOVOTNY. Electroluminescence from graphene excited by electron tunneling. *Nanotechnology*, **25**, 055206(5), 2014 (voir p. 37).
DOI : [10.1088/0957-4484/25/5/055206](https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/5/055206)
- [67] F. GENG, Y. KUANG, Y. YU, Y. LIAO, Z. ZHANG, Y. ZHANG et Z. DONG. Tunneling electron induced luminescence from porphyrin molecules on monolayer graphene. *Journal of Luminescence*, **In press**, 2014 (voir p. 37).
DOI : [10.1016/j.jlumin.2014.08.033](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.033)
- [68] I.V. PECHENEZHSKIY, X. HONG, G.D. NGUYEN, J.E.P. DAHL, R.M.K. CARLSON, F. WAND et M.F. CROMMIE. Infrared Spectroscopy of Molecular Submonolayers on Surfaces by Infrared Scanning Tunneling Microscopy : Tetramantane on Au(111). *Physical Review Letter*, **111**, 126101(5), 2013 (voir p. 37).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.111.126101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.126101)
- [69] H. RAU. Further evidence for rotation in the π, π^* and inversion in the n, π^* photoisomerization of azobenzene. *Journal of Photochemistry*, **26**, 221–225, 1984 (voir p. 38).

- [70] H. RAU et E. LÜDDECKE. On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion. *Journal of American Chemical Society*, **104**, 1616–1620, 1982 (voir p. 38).
- [71] F. SCHREIBER. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science*, **65**, 151–257, 2000 (voir pp. 39, 42, 44, 45, 48, 51, 54).
- [72] S. XU, S.J.N. CRUCHON-DUPEYRAT, J.C. GARNO, G-Y. LIU, G.K. JENNINGSAND T-H. YONG et P.E. LAIBINIS. In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic force microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 5002–5012, 1998 (voir p. 41).
DOI : [10.1063/1.475908](https://doi.org/10.1063/1.475908)
- [73] R. YAMADA et K. UOSAKI. In Situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of the Self-Assembly Process of Alkanethiols on Gold(111) in Solution. *Langmuir*, **14**, 855–861, 1998 (voir p. 41).
- [74] R. POOL, P. SCHAPOTSCHNIKOW et T.J.H. VLUGT. Solvent Effects in the Adsorption of Alkyl Thiols on Gold Structures : A Molecular Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10201–10212, 2007 (voir p. 41).
DOI : [10.1021/jp071491d](https://doi.org/10.1021/jp071491d)
- [75] A.H.A. MAMUN et J.R. HAHN. Effects of Immersion Temperature on Self-Assembled Monolayers of Octanethiol on Au(111). *Surface Science*, **606**, 664–669, 2012 (voir p. 41).
DOI : [10.1016/j.susc.2011.12.007](https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.007)
- [76] M. KAWASAKI, T. SATO, T. TANAKA et K. TAKAO. Rapid Self-Assembly of Alkanethiol Monolayers on Sputter-Grown Au(111). *Langmuir*, **16**, 1719–1728, 2000 (voir p. 41).
- [77] J.C. LOVE, L.AL ESTROFF, J.K. KRIEBEL, R.G. NUZZO et G.M. WHITESIDES. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Review*, **105**, 1103–1169, 2005 (voir pp. 41, 42, 49).
DOI : [10.1021/cr0300789](https://doi.org/10.1021/cr0300789)
- [78] F. SCHREIBER, A. EBERHARDT, T.Y.B. LEUNG, P. SCHWARTZ, S.M. WETTERER, D.J. LAVRICH, L. BERMAN, P. FENTER, P. EISENBERGER et G. SCOLE. Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system : Decanethiol on Au(111). *Physical Review B*, **57**, 12476–12481, 1998 (voir pp. 41, 130).
- [79] C.D. BAIN, E.B. TROUGHTON, Y.-T. TAO, J. EVALL, G.M. WHITESIDES et R.G. NUZZO. Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold. *Journal of American Chemical Society*, **111**, 321–335, 1989 (voir p. 41).
- [80] S.D. EVANS, E. URANKAR et A. ULMAN. Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols Containing a Polar Aromatic Group : Effects of the Dipole Position on Molecular Packing, Orientation, and Surface Wetting Properties. *Journal of American Chemical Society*, **113**, 4121–4131, 1991 (voir p. 41).
- [81] E. BARRENA, C. OCAL et M. SALMERON. Evolution of the structure and mechanical stability of self-assembled alkanethiol islands on Au(111) due to diffusion and ripening. *Journal of Chemical Physics*, **111**, 9797–9802, 1999 (voir p. 42).
DOI : [10.1063/1.480316](https://doi.org/10.1063/1.480316)
- [82] J. NOH et M. HARA. Final Phase of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir*, **18**, 1953–1956, 2002 (voir p. 42).
- [83] R.G. NUZZO, B.R. ZEGARSKI et L.H. DUBOIS. Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces. *Journal of American Chemical Society*, **109**, 733–740, 1987 (voir p. 42).
DOI : [10.1021/ja00237a017](https://doi.org/10.1021/ja00237a017)
- [84] J. HUAND et J.C. HEMMINGER. Photooxidation of Thiols in Self-Assembled Monolayers on Gold. *Journal of American Chemical Society*, **115**, 3342–3343, 1993 (voir p. 42).
- [85] R.D. ENGLISH, M.J. VAN STIPDONK, R.C. SABAPATHY, R.M. CROOKS et E.A. SCHWEIKERT. Characterization of Photooxidized Self-Assembled Monolayers and Bilayers by Spontaneous Desorption Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **72**, 5973–5980, 2000 (voir p. 42).
DOI : [10.1021/ac0008892](https://doi.org/10.1021/ac0008892)

- [86] C. SCHÖNENBERGER, J. JORRITSMA, J.A.M. SONDAG-HUETHORST et L.G.J. FOKKINK. Domain Structure of Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Gold. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3259–3271, 1995 (voir p. 43).
- [87] G.E. POIRIER et M.J. TARLOV. The $c(4 \times 2)$ Superlattice of n - Alkanethiol Monolayers Self - Assembled on Au(111). *Langmuir*, **10**, 2853–2856, 1994 (voir p. 44).
- [88] N. CAMILLONE, C.E.D. CHIDSEY, G.Y. LIU et G. SCOLES. Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, **98**, 3503–3511, 1993 (voir p. 44).
DOI : [10.1063/1.464071](https://doi.org/10.1063/1.464071)
- [89] E. DELAMARCHE, B. MICHEL, CH. GERBER, D. ANSELMETTI, H.J. GUNTHERODT, H. WOLF et H. RINGSDORF. Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, **10**, 2869–2871, 1994 (voir p. 44).
- [90] H. GRÖNBECK, A. CURIONI et W. ANDREONI. Thiols and Disulfides on the Au(111) Surface : The Headgroup-Gold Interaction. *Journal of American Chemical Society*, **122**, 3989–3842, 2000 (voir p. 45).
- [91] Y. YOURDSHAHYAN, H.K. ZHANG et A.M. RAPPE. n-alkyl thiol head-group interactions with the Au(111) surface. *Physical Review B*, **63**, 081405(4), 2001 (voir p. 45).
- [92] F. SCHREIBER. Self-Assembled monolayers : from « simple » model systems to biofunctionalized interfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, R881–R900, 2004 (voir p. 45).
DOI : [10.1088/0953-8984/16/28/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/28/R01)
- [93] G.E. POIRIER. Coverage-Dependent Phases and Phase Stability of Decanethiol on Au(111). *Langmuir*, **15**, 1167–1175, 1999 (voir p. 45).
DOI : [10.1021/1a981374x](https://doi.org/10.1021/1a981374x)
- [94] H. KONDOH, C. KONDAMA, H. SUMIDA et H. NOZOYE. Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, **111**, 1175–1184, 1999 (voir p. 45).
DOI : [10.1063/1.479302](https://doi.org/10.1063/1.479302)
- [95] N. CAMILLONE, P. EISENBERGER, T.Y.B. LEUNG, P. SCHWARTZ, G. SCOLES, G.E. POIRIER et M.J. TARLOV. New monolayer phases of n-alkane thiols self-assembled on Au(111) : Preparation, surface characterization, and imaging. *The Journal of Chemical Physics*, **101**, 11031–11036, 1994 (voir p. 45).
DOI : [10.1063/1.467854](https://doi.org/10.1063/1.467854)
- [96] G.E. POIRIER et E.D. PYLANT. The Self-Assembly Mechanism of Alkanethiols on Au(111). *Science*, **272**, 1145–1148, 1996 (voir p. 45).
- [97] N. CAMILLONE, T.Y.B. LEUNG, P. SCHWARTZ, P. EISENBERGER et G. SCOLES. Chain length dependence of the striped phases of alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111) : An atomic beam diffraction study. *Langmuir*, **12**, 2737–2746, 1996 (voir p. 45).
- [98] W.P. FITTS, J.M. WHITE et G.E. POIRIER. Low-Coverage Decanethiolate Structure on Au(111) : Substrate Effects. *Langmuir*, **18**, 1561–1566, 2002 (voir p. 45).
- [99] G. SCHULL. *Dynamique d'auto-assemblages moléculaires bidimensionnels*. Physique de l'état condensé. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2006. (voir p. 46, 180, 182, 189–191)
- [100] C. SCHÖNENBERGER, J.A.M. SONDAG-HUETHORST, J. JORRITSMA et L.G.J. FOKKINK. What Are the « Holes » in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold? *Langmuir*, **10**, 611–614, 1994 (voir p. 47).
- [101] E. DELAMARCHE, B. MICHEL, H. A. BIEBUYCK et C. GERBER. Golden Interfaces : The Surface of Self- Assembled Monolayers. *Advanced Materials*, **8**, 719–729, 1996 (voir p. 48).
- [102] A. ULMAN. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Review*, **96**, 1533–1554, 1996 (voir pp. 49, 50).
DOI : [10.1016/j.progsurf.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2010.05.001)
- [103] D.J. LAVRICH, S.M. WETTERER, S.L. BERNASEK et G. SCOLES. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 3456–3465, 1998 (voir p. 49).

- [104] F. TIELENS et E. SANTOS. AuS and SH Bond Formation-Breaking during the Formation of Alkanethiol SAMs on Au(111) : A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 9444–9452, 2010 (voir p. 49).
DOI : [10.1021/jp102036r](https://doi.org/10.1021/jp102036r)
- [105] G. RAJARAMAN, A. CANESHI, D. GATTESCHI et F. TOTTI. A periodic mixed gaussians plane waves DFT study on simple thiols on Au(111) : adsorbate species, surface reconstruction, and thiols functionalization. *Physical Chemistry and Chemical Physic*, **13**, 3886–3895, 2011 (voir p. 49).
DOI : [10.1039/c0cp02042g](https://doi.org/10.1039/c0cp02042g)
- [106] H. HÄKKINEN. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nature chemistry*, **1**, 3886–3895, 2012 (voir p. 50).
DOI : [10.1038/NCHEM.1352](https://doi.org/10.1038/NCHEM.1352)
- [107] P. MAKSYMOWYCH, O. VOZNYI, D.B. DOUGHERTY, D.C. SORESCU et J.T YATES JR. Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(111). *Progress in Surface Science*, **85**, 206–240, 2010 (voir p. 50).
DOI : [10.1016/j.progsurf.2010.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2010.05.001)
- [108] E. PENSA, A.A. RUBERT, G. BENITZE, P. CARRO, A. GONZALES ORIVE, A. HERNANDEZ CREUS, R.C. SALVAREZZA et C. VERICAT. Are 4-Mercaptobenzoic Acid Self Assembled Monolayers on Au(111) a Suitable System to Test Adatom Models? *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 25765–25771, 2012 (voir p. 50).
DOI : [10.1021/jp306545v](https://doi.org/10.1021/jp306545v)
- [109] S.A. CLARIDGE, W-S. LIAO, J.C. THOMAS, Y. ZHAO, H.H. CAO, S. CHEUNKAR, A.C. SERINO, A.M. ANDREWS et P.S. WEISS. From the bottom up : dimensional control and characterization in molecular monolayers. *Chemical Society Review*, **42**, 2725–20, 2013 (voir pp. 50, 51).
DOI : [10.1039/c2cs35365b](https://doi.org/10.1039/c2cs35365b)
- [110] H. GRÖNBECK, H. HÄKKINEN et R.L. WHETTEN. Gold-Thiolate Complexes Form a Unique $c(4 \times 2)$ Structure on Au(111) Surface : A Theoretical Study. *The Journal of Physical Chemistry C Letters*, **112**, 15940–15942, 2008 (voir p. 50).
DOI : [10.1021/jp807196u](https://doi.org/10.1021/jp807196u)
- [111] N.B. LUQUE, E. SANTOS, J. ANDRES et F. TIERNES. Effect of Coverage and Defects on the Adsorption of Propanethiol on Au(111) Surface : A Theoretical Study. *Langmuir*, **27**, 14514–14621, 2011 (voir p. 50).
DOI : [10.1021/la202861s](https://doi.org/10.1021/la202861s)
- [112] Y. WANG, Q. CHI, J. ZHANG, N.S. HUSH, J.R. REIMERS et J. ULSTRUP. Chain-Branching Control of the Atomic Structure of Alkanethiol-Based Gold-Sulfur Interfaces. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 14856–14859, 2011 (voir p. 51).
DOI : [10.1021/ja204958h](https://doi.org/10.1021/ja204958h)
- [113] L. TANG, F. LI, W. ZHOU et Q. GUO. The structure of methylthiolate and ethylthiolate monolayers on Au(111) : Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase. *Surface Science*, **606**, L31–L35, 2012 (voir p. 51).
DOI : [10.1016/j.susc.2011.12.005](https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.005)
- [114] Y. WANG, Q. CHI, N.S. HUSH, J.R. REIMERS, J. ZHANG et J. ULSTRUP. Gold Mining by Alkanethiol Radicals : Vacancies and Pits in the Self-Assembled Monolayers of 1-Propanethiol and 1-Butanethiol on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 10630–10639, 2011 (voir p. 51).
DOI : [10.1021/jp111811g](https://doi.org/10.1021/jp111811g)
- [115] F. LI, L. TANG, W. ZHOU et Q. GUO. Resolving the Au-Adatom-Alkanethiolate Bonding Site on Au(111) with Domain Boundary Imaging Using High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of American Chemical Society*, **132**, 13059–13063, 2010 (voir p. 51).
DOI : [10.1021/ja1056517](https://doi.org/10.1021/ja1056517)
- [116] M.M. BIENER, J. BIENER et C.M. FRIEND. Sulfur-induced mobilization of Au surface atoms on Au(111) studied by real-time STM. *Surface Science*, **601**, 1659–1667, 2007 (voir pp. 51, 213).
DOI : [10.1016/j.susc.2007.01.041](https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.01.041)

- [117] H. WOLF, H. RINGSDORF, E. DELAMARCHE, T. TAKAMI, H. KANG, B. MICHEL, C. GERBER, M. JASCHKE, H.-J. BUTT et E. BAMBERG. End-Group-Dominated Molecular Order in Self-Assembled Monolayers. *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 7102–7107, 1995 (voir p. 51).
- [118] C.B. GORMAN, Y. HE et R.L. CARROLL. The Influence of Headgroup on the Structure of Self-Assembled Monolayers As Viewed by Scanning Tunneling Microscopy. *Langmuir*, **17**, 5324–5328, 2001 (voir p. 51).
- [119] M. SPRIK, E. DELAMARCHE et B. MICHEL. Structure of Hydrophilic Self-Assembled Monolayers : A Combined Scanning Tunneling Microscopy and Computer Simulation Study. *Langmuir*, **10**, 4116–4130, 1994 (voir p. 51).
- [120] G.E. POIRIER, E.D. PYLANT et J.M. WHITE. Crystalline structures of pristine and hydrated mercaptohexanol self-assembled monolayers on Au(111). *Journal of Chemical Physics*, **104**, 7325–7328, 1996 (voir p. 51).
DOI : [10.1063/1.471399](https://doi.org/10.1063/1.471399)
- [121] W. AZZAM, P. CYGANIK, G. WITTE, M. BUCK et C. WÖLL. Pronounced Odd-Even Changes in the Molecular Arrangement and Packing Density of Biphenyl-Based Thiol SAMs : A Combined STM and LEED Study. *Langmuir*, **19**, 8262–8270, 2003 (voir p. 52).
DOI : [10.1021/la030165w](https://doi.org/10.1021/la030165w)
- [122] A. ULMAN. Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters : Adsorption structures and energetics. *Accounts of Chemical Research*, **34**, 855–863, 2001 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/ar0001564](https://doi.org/10.1021/ar0001564)
- [123] S. FREY, V. STADLER, K. HEISTER, W. ECK, M. ZHARNIKOV, M. GRUNZE, B. ZEYSING et A. TERFORT. Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver. *Langmuir*, **17**, 2408–2415, 2001 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/la001540c](https://doi.org/10.1021/la001540c)
- [124] A.-A. DHIRANI, R.W. ZEHNER, R.P. HSUNG, P. GUYOT-SIONNEST et L.R. SITA. Self-Assembly of Conjugated Molecular Rods : A High-Resolution STM Study. *Journal of American Chemical Society*, **118**, 3319–3320, 1996 (voir pp. 53, 54).
- [125] S.-C. CHANG, I. CHAO et Y.-T. TAO. Structures of Self-Assembled Monolayers of Aromatic - Derivatized Thiols on Evaporated Gold and Silver Surfaces : Implication on Packing Mechanism. *Journal of American Chemical Society*, **116**, 6792–6805, 1994 (voir p. 53).
- [126] H.-T. YONG, S. FREY, Y.-J. YANG, M. ZHARNIKOV, M. BUCK, M. WHUN, C. WÖLL et G. HELMCHEN. On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers : A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver. *Langmuir*, **17**, 1582–1593, 2001 (voir p. 53).
- [127] D. KRÜGER, H. FUCHS, R. ROUSSEAU, D. MARK et M. PARRINELLO. Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters : Adsorption structures and energetics. *Journal of Chemical Physics*, **115**, 4776–1786, 2001 (voir p. 53).
DOI : [10.1063/1.1386806](https://doi.org/10.1063/1.1386806)
- [128] H.-T. RONG, S. FREY, Y.-J. YANG, M. ZHARNIKOV, M. BUCK, M. WÜHN, C. WÖLL et G. HELMCHEN. On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers : A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver. *Langmuir*, **17**, 1582–1593, 2001 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/la0014050](https://doi.org/10.1021/la0014050)
- [129] K. HEISTER, H.-T. RONG, M. BUCK, M. ZHARNIKOV et M. GRUNZE. Odd-Even Effects at the S-Metal Interface and in the Aromatic Matrix of Biphenyl-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Journal of Physical Chemistry*, **105**, 6888–6894, 2001 (voir pp. 53, 61).
DOI : [10.1021/jp010180e](https://doi.org/10.1021/jp010180e)
- [130] D.G. MATEI, H. MUZIK, A. GÖLZHÄUSER et A. TURCHANIN. Structural Investigation of 1,1 - Biphenyl-4-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Low-Energy Electron Diffraction. *Langmuir*, **28**, 13905–13911, 2012 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/la302821w](https://doi.org/10.1021/la302821w)
- [131] W. AZZAM, C. FUXEN, A. BIRKNER, H.-T. RONG, M. BUCK et C. WÖLL. Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au(111). *Langmuir*, **19**, 4958–4968, 2003 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/la020868y](https://doi.org/10.1021/la020868y)

- [132] M. DENDZIK, A. TERFORT et P. CYGANIK. Odd-Even Effect in the Polymorphism of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Alkaneselenolates on Au(111). *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 19535–19542, 2012 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/jp3051998](https://doi.org/10.1021/jp3051998)
- [133] P. CYGANIK, K. SZELAGOWSKA-KUNSTMAN, A. TERFORT et M. ZHARNIKOV. Odd-Even Effect in Molecular Packing of Biphenyl - Substituted Alkaneselenolate Self - Assembled Monolayers on Au(111) : Scanning Tunneling Microscopy Study. *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15466–15473, 2008 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/jp805303r](https://doi.org/10.1021/jp805303r)
- [134] G. HEIMEL, L. ROMANER, J.-L. BREDAS et E. ZOJER. Odd-Even Effects in Self-Assembled Monolayers of ω -(Biphenyl-4-yl)alkanethiols : A First-Principles Study. *Langmuir*, **24**, 474–482, 2008 (voir p. 53).
DOI : [10.1021/la7023814](https://doi.org/10.1021/la7023814)
- [135] Y.T. TAO, C.C. WU, J.Y. EU, W.L. LIN, K.-C. WU et C.-H. CHEN. Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold. *Langmuir*, **13**, 4018–4023, 1997 (voir pp. 53, 54).
- [136] G. YANG et G.-Y. LIU. New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8746–8759, 2003 (voir pp. 53, 54).
- [137] P. CYGANIK, M. BUCK, W. AZZAM et C. WÖLL. Self-Assembled Monolayers of ω -Biphenyl - alkanethiols on Au(111) : Influence of Spacer Chain on Molecular Packing. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 4989–4966, 2004 (voir pp. 53, 54).
DOI : [10.1021/jp037307f](https://doi.org/10.1021/jp037307f)
- [138] L. DUAN et S.J. GARRETT. Self-Assembled Monolayers of 6-Phenyl-n-hexanethiol and 6-(p - Vinylphenyl)-n-hexanethiol on Au(111) : An Investigation of Structure, Stability, and Reactivity. *Langmuir*, **17**, 2986–2994, 2001 (voir p. 54).
- [139] S. CHEN, L. LI, C.L. BOOZER et S. JIANG. Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111). *Langmuir*, **16**, 9287–9293, 2000 (voir p. 56).
- [140] C.D. BAIN, J. EVALL et G.M. WHITESIDES. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold : Variation in the Head Group, Tail Group, and Solvent. *Journal of American Chemical Society*, **111**, 7155–7164, 1989 (voir p. 56).
- [141] C.D. BAIN et G.M. WHITESIDES. Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold : Variation in the Length of the Alkyl Chain. *Journal of American Chemical Society*, **111**, 7164–7175, 1989 (voir p. 56).
- [142] H. KLEIN, N. BATTIGLINI, B. BELLINI et P. DUMAS. STM of mixed alkylthiol self-assembled monolayers on Au(111). *Materials Science and Engineering C*, **19**, 279–283, 2002 (voir p. 56).
- [143] G.G. BARALIA, A.-S. DUWEZ, B. NYSTEN et A.M. JONAS. Kinetics of Exchange of Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Polycrystalline Gold. *Langmuir*, **15**, 6825–6829, 2005 (voir p. 56).
DOI : [10.1021/la050245v](https://doi.org/10.1021/la050245v)
- [144] S. CHEN, L. LI, C.L. BOOZER et S. JIANG. Controlled Chemical and Structural Properties of Mixed Self-Assembled Monolayers by Coadsorption of Symmetric and Asymmetric Disulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2975–2980, 2001 (voir pp. 56, 61).
DOI : [10.1021/jp0040650](https://doi.org/10.1021/jp0040650)
- [145] L. BERTILSSON et B. LIEBERG. Infrared Study of Thiol Monolayer Assemblies on Gold : Preparation, Characterization, and Functionalization of Mixed Monolayers. *Langmuir*, **9**, 141–149, 1993 (voir p. 56).
- [146] L. LI, S. CHEN et S. JIANG. Molecular-Scale Mixed Alkanethiol Monolayers of Different Terminal Groups on Au(111) by Low-Current Scanning Tunneling Microscopy. *Langmuir*, **19**, 3266–3271, 2003 (voir pp. 56, 61).
DOI : [10.1021/la0263231](https://doi.org/10.1021/la0263231)
- [147] T. KAKIUCHI, M. IIDA, N. GON, D. HOBARA, S.-I. IMABAYASHI et K. NIKI. Miscibility of Adsorbed 1-Undecanethiol and 11-Mercaptoundecanoic Acid Species in Binary Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir*, **17**, 1599–1603, 2001 (voir p. 56).

- [148] S.J. STRANICK, A.N. PARIKH, Y-T. TAO, D.L. ALLARA et P.S. WEISS. Phase Separation of Mixed-Composition Self-Assembled Monolayers into Nanometer Scale Molecular Domains. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 7636–7646, 1994 (voir p. 57).
- [149] R.G. NUZZO et D.L. ALLARA. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *Journal of American Chemical Society*, **105**, 4481–4483, 1983 (voir p. 59).
DOI : [10.1021/ja00351a063](https://doi.org/10.1021/ja00351a063)
- [150] H.A. BIEBUYCK, C.D. BAIN et G.M. WHITESIDES. SAMs Formed from Dilution of Disulfides or Thiols. *Langmuir*, **10**, 1825–1831, 1994 (voir p. 59).
- [151] C. JUNG, O. DANNENBERGER, Y. XUE, M. BUCK et M. GRUNZE. Self-Assembled Monolayers from Organosulfur Compounds : A Comparison between Sulfides, Disulfides, and Thiols. *Langmuir*, **14**, 1103–1107, 1998 (voir p. 59).
DOI : [10.1021/la9708851](https://doi.org/10.1021/la9708851)
- [152] G. NELLES, H. SCHÖNHERR, G.J. VANCISO et H-J. BUTT. Monolayers of asymmetrical diethylalkanoat disulfides on gold(111) : the influence of chain length difference on atomic force microscope images. *Applied Physics A*, **66**, S1261–S1266, 1998 (voir pp. 59, 60).
- [153] G. NELLES, H. SCHÖNHERR, M. JASCHKE, H. WOLF, M. SCHAUB, J. KÜTHER, W. TREMEL, E. BAMBERG, H. RINGSDORF et H-J. BUTT. Two-Dimensional Structure of Disulfides and Thiols on Gold(111). *Langmuir*, **14**, 808–815, 1998 (voir pp. 59, 60).
- [154] J. NOH, T. MURASE, K. NAKAJIMA et H. LEE ND M. HARA. Nanoscopic Investigation of the Self-Assembly Processes of Dialkyl Disulfides and Dialkyl Sulfides on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, 7411–7416, 2000 (voir p. 59).
DOI : [10.1021/jp000902m](https://doi.org/10.1021/jp000902m)
- [155] K. HEISTER, D.L. ALLARA, K. BAHNCK, S. FREY, M. ZHARNIKOV et M. GRUNZE. Deviations from 1 : 1 compositions in self-assembled monolayers formed from asymmetric dialkyl disulfides. *Langmuir*, **15**, 5540–5443, 1999 (voir p. 60).
- [156] J. NOH et M. HARA. Nanoscopic Evidence for Dissociative Adsorption of Asymmetric Disulfide Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir Letters*, **5**, 2045–2048, 2000 (voir pp. 60, 61).
DOI : [10.1021/la9914231](https://doi.org/10.1021/la9914231)
- [157] M. JASCHKE, H. SCHÖNHERR, H. WOLF, H-J. BUTT, E. BAMBERG, M.K. BESOCK et H. RINGSDORF. Structure of Alkyl and Perfluoroalkyl Disulfide and Azobenzenethiol Monolayers on Gold(111) Revealed by Atomic Force Microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 2290–2301, 1996 (voir pp. 60, 116).
DOI : [10.1021/jp952355o](https://doi.org/10.1021/jp952355o)
- [158] H. SCHÖNHERR, H. RINGSDORF, M. JASCHKE, H-J. BUTT, E. BAMBERG, H. ALLINSON et S.D. EVANS. Self-Assembled Monolayers of Symmetrical and Mixed Alkyl Fluoroalkyl Disulfides on Gold. 2. Investigation of Thermal Stability and Phase Separation. *Langmuir*, **12**, 3898–3904, 1996 (voir p. 60).
- [159] T. TAKAMI, E. DELAMARCHE, B. MICHEL, C. GERBER, H. WOLF et H. RINGSDORF. Recognition of Individual Tail Groups in Self-Assembled Monolayers. *Langmuir*, **11**, 3876–3881, 1995 (voir p. 61).
- [160] T. ISHIDA, W. MIZUTANI, N. CHOI, U. AKIBA, M. FUJHIRA et H. TOKUMOTO. Structural Effects on Electrical Conduction of Conjugated Molecules Studied by Scanning Tunneling Microscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 11680–11688, 2000 (voir p. 61).
DOI : [10.1021/jp0018450](https://doi.org/10.1021/jp0018450)
- [161] B. LÜSSEM, L. MÜLLER-MESKAMP, S. KARTHÄUSER, R. WASER, M. HOMBERGER et U. SIMON. STM Study of Mixed Alkanethiol-Biphenylthiol Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Langmuir*, **22**, 3021–3027, 2006 (voir pp. 61, 62).
DOI : [10.1021/la052791u](https://doi.org/10.1021/la052791u)
- [162] M.T. CYGAN, T.D. DUNBAR, J.J. ARNOLD, L.A. BUMM, N.F. SHEDLOCK, T.P. BURGIN, L. JONES, D.L. ALLARA, J.M. TOUR et P.S. WEISS. Insertion, Conductivity, and Structures of Conjugated Organic Oligomers in Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au(111). *Journal of American Chemical Society*, **120**, 2721–2732, 1998 (voir p. 61).
DOI : [10.1021/ja973448h](https://doi.org/10.1021/ja973448h)

- [163] L. MÜLLER-MESKAMP, B. LÜSSEM, S. KARTHÄUSER, M. HOMBERGER, U. SIMON et R. WASER. Self-Assembly of Mixed Monolayers of Mercaptoundecyl-ferrocene and Undecanethiol studied by STM). *Journal of Physics : Conference Series*, **61**, 852–855, 2007 (voir p. 61).
DOI : [10.1088/1742-6596/61/1/170](https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/170)
- [164] T.D. DUNBAR, M.T. CYGAN, L.A. BUMM, G.S. MCCARTY, T.P. BURGIN, W.A. REINERTH, L. JONES, J.J. JACKIW, J.M. TOUR, P.S. WEISS et D.L. ALLARA. Combined Scanning Tunneling Microscopy and Infrared Spectroscopic Characterization of Mixed Surface Assemblies of Linear Conjugated Guest Molecules in Host Alkanethiolate Monolayers on Gold. *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4880–4893, 2000 (voir p. 61).
DOI : [10.1021/jp993724+](https://doi.org/10.1021/jp993724+)
- [165] B.K. PATHEM, Y-B. ZHENG, S. MORTON, M.A. PETERSEN, Y. ZHAO, C-H. CHUNG, Y. YANG, L. JENSEN, M.B. NIELSEN et P.S. WEISS. Photoreaction of Matrix - Isolated Dihydroazulene - Functionalized Molecules on Au(111). *NanoLetters*, **13**, 337–343, 2013 (voir p. 61).
DOI : [10.1021/nl304102n](https://doi.org/10.1021/nl304102n)
- [166] C. GIRARD, C. JOACHIM et S. GAUTHIER. The physics of near-field. *Reports on Progress in Physics*, **63**, 893–938, 2000 (voir p. 66).
DOI : [10.1088/0034-4885/63/6/202](https://doi.org/10.1088/0034-4885/63/6/202)
- [167] G. BINNIG et H. ROHRER. Scanning tunneling microscopy-from birth to adolescence. *Reviews of Modern Physics*, **59**, 615–629, 1987 (voir p. 66).
DOI : [10.1103/RevModPhys.59.615](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615)
- [168] K. MORGENSTERN, N. LORENTE et K-H. RIEDER. Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope. *Physica Status Solidi B*, **250**, 1671–1751, 2013 (voir p. 66).
DOI : [10.1002/pssb.201248392](https://doi.org/10.1002/pssb.201248392)
- [169] F. BESENBACHER. Scanning tunneling microscopy studies of metal surfaces. *Reports on Progress in Physics*, **59**, 1737–1802, 1996 (voir p. 66).
DOI : [0034-4885/96/121737](https://doi.org/0034-4885/96/121737)
- [170] C. GIRARD, C. JOACHIM et S. GAUTHIER. The physics of the near-field. *Reports on Progress in Physics*, **63**, 893–938, 2000 (voir p. 66).
DOI : [S0034-4885\(00\)90739-5](https://doi.org/S0034-4885(00)90739-5)
- [171] C.C.M. MODY. MIT-Press, 2011. (voir p. 66)
- [172] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË. sous la dir. d'HERMANN 1997. (voir p. 67)
- [173] J.G. SIMMONS. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics*, **34**, 1793–1803, 1963 (voir p. 68).
DOI : [10.1063/1.1702682](https://doi.org/10.1063/1.1702682)
- [174] J. TERSOFF et D.R. HAMANN. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B*, **31**, 805–913, 1985 (voir p. 69).
DOI : [10.1103/PhysRevB.31.805](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805)
- [175] B.N.J. PERSSON et A. BARATOFF. Inelastic electron tunneling from a metal tip : The contribution from resonant processes. *Physical Review Letters*, **59**, 339–342, 1987 (voir p. 69).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.59.339](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.339)
- [176] S. CIRACI. In : *Theory of Tip-Sample Interactions*. ROLAND WIESENDANGER et HANS-JOACHIM GÜNTHERODT, édés. T. 29, 179–206. Springer Berlin Heidelberg, 1993. (voir p. 69)
- [177] P. SAUTET et C. JOACHIM. Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. *Physical Review B*, **38**, 12238–12247, 1988 (voir p. 69).
DOI : [10.1103/PhysRevB.38.12238](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.12238)
- [178] N. WITKOWSKI et F. MOULIN. *La microscopie à effet tunnel - Notes de TP*. (voir p. 71)
- [179] A. BOCHEUX. *Maîtrise des processus opto-électroniques d'architectures moléculaires π conjuguées : auto-assemblages et sonde locale*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2011. (voir pp. 72, 194)
- [180] M. ABRAMOWITZ et M.W. DAVIDSON *Numerical Aperture and Resolution* 2012 URL : <http://www.olympusmicro.com> (voir p. 81)

- [181] M. DAHAN. *Microscopies optiques appliquées à la biologie*. notes de cours. (voir p. 82)
- [182] W. KAISER et C.G.B. GARRETT. Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters*, **7**, 229–231, 1961 (voir p. 83).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.7.229](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229)
- [183] W. DENK, J.H. STRICKLER et W.W. WEBB. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, **248**, 73–76, 1990 (voir p. 83).
DOI : [10.1126/science.2321027](https://doi.org/10.1126/science.2321027)
- [184] Y. BERLINE. *Génération de seconde harmonique sous pointe métallique : vers un nouveau type de microscopie optique à sonde locale*. Sciences Physique. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2010. (voir p. 84)
- [185] M.A. ALBOTA, C. XU et W.W. WEBB. Two-photon fluorescence excitation cross sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm. *Applied Optics*, **37**, 7352–7356, 1998 (voir p. 84).
DOI : [10.1364/AO.37.007352](https://doi.org/10.1364/AO.37.007352)
- [186] URL : www.elcom.fr (voir p. 86)
- [187] E. MAILLART. *Développement d'un système optique d'imagerie en résonance de plasmons de surface pour l'analyse simultanée de multiples interactions biomoléculaires en temps réel*. UFR des Sciences - Ondes et Matière. Université Paris Sud XI, 2004. (voir p. 90)
- [188] D.Y. KWOK et A.W. NEUMANN. Contact angle interpretation in terms of solid surface tension. *Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **161**, 31–48, 2000 (voir p. 92).
- [189] E. RUCKENSTEIN et G.O. BERIM. Microscopic description of a drop on a solid surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, **157**, 1–33, 2010 (voir p. 95).
DOI : [10.1016/j.cis.2010.02.011](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.011)
- [190] D. LI. Drop size dependance of contact angles and line tensions of solid-liquid systems. *Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **116**, 1–23, 1996 (voir p. 96).
- [191] J. DRELICH, J.D. MILLER et R.J. GOOD. The Effect of Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angles for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 37–50, 1996 (voir p. 96).
- [192] S.V. SNEGIR, A.A. MARCHENKO, P. YU, F. MAUREL, O.L. KAPITANCHUK, S. MAZERAT, M. LEPELTIER, A. LEAUSTIC et E. LACAZE. STM Observation of Open- and Closed-Ring Forms of Functionalized Diarylethene Molecules Self-Assembled on a Au(111) Surface. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 2433–2436, 2011 (voir p. 102).
DOI : [10.1021/jz200875c](https://doi.org/10.1021/jz200875c)
- [193] K. UCHIDA, Y. YAMANOI, T. YONEZAWA et H. NISHIHARA. Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface. *Journal of American Chemical Society*, **133**, 9239–9241, 2011 (voir p. 102).
DOI : [10.1021/ja203269t](https://doi.org/10.1021/ja203269t)
- [194] K. SMAALI, S. LENFANT, S. KAPPE, M. OÇAFAIRIN, P. BLANCHARD, D. DERESMES, S. GODEY, A. ROCHEFORT, J. RONCALI et D. VUILLAUME. High On-Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems. *ACS Nano*, **4**, 2411–2421, 2010 (voir pp. 103, 114, 133, 134, 141, 144, 145).
DOI : [10.1021/nn100295x](https://doi.org/10.1021/nn100295x)
- [195] S-K. OH, M. NAKAGAWA et K. ICHIMURA. Photocontrol of liquid motion on an azobenzene monolayer. *Journal Of Materials Chemistry*, **12**, 2262–2269, 2002 (voir pp. 103, 107).
DOI : [10.1039/b110825p](https://doi.org/10.1039/b110825p)
- [196] C.J. BARRETT, A.L. NATANSOHN et P.L. ROCHON. Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 8836–8842, 1996 (voir p. 103).
DOI : [10.1021/jp953300p](https://doi.org/10.1021/jp953300p)
- [197] T. NAITO, K. HORIE et I. MITA. Photochemistry in polymer solids : 12. Effects of main-chain structures and formation of hydrogen bonds on photoisomerization of azobenzene in various polymer films. *Polymer*, **34**, 4140–4145, 1993 (voir p. 103).
DOI : [10.1016/0032-3861\(93\)90680-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90680-9)

- [198] K.G. YAGER et C.J. BARRETT. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **182**, 250–261, 2006 (voir pp. 103, 106).
DOI : [10.1016/j.jphotochem.2006.04.021](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021)
- [199] P. TEGEDER. Optically and thermally induced molecular switching processes at metal surfaces. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **24**, 394001(34), 2012 (voir p. 104).
DOI : [10.1088/0953-8984/24/39/394001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/39/394001)
- [200] H.M. DHAMMIKA-BANDARA et S.C. BURDETTE. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Review*, **41**, 1809–1825, 2012 (voir p. 105).
DOI : [10.1039/c1cs15179g](https://doi.org/10.1039/c1cs15179g)
- [201] R.WANG, T. IYODA, D.A. TRYK, K. HASHIMOTO et A. FUJISHIMA. On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene : S₀, S₁, and T₁. *Journal of American Chemical Society*, **126**, 3234–3243, 2004 (voir p. 105).
DOI : [10.1021/ja038327y](https://doi.org/10.1021/ja038327y)
- [202] H. RAU et S. YU-QUAN. Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **42**, 321–321, 1988 (voir p. 105).
- [203] R. CIMIRAGLIA et H.-J. HOFMANN. Photoisomerization of sterically hindered azobenzenes. *Chemical Physics Letters*, **217**, 430–435, 1994 (voir p. 105).
- [204] Z. SEKKAT et W. KNOLL. *Photoreactive Organic Thin Films*. Academic Press, 2002. (voir pp. 105, 106, 137)
- [205] Y. LI, H. ZHANG, C. QI et X. GUO. Light-driven photochromism-induced reversible switching in P3HT-spiropyran hybrid transistors. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 4261–4265, 2012 (voir p. 106).
DOI : [10.1039/c1jm14872a](https://doi.org/10.1039/c1jm14872a)
- [206] B. SEEFELDT, R. KASPER, M. BEINING, J. MATTAY, J. ARDEN-JACOB, N. KEMNITZER, K.H. DREXHAGE, M. HEILEMANN et M. SAUER. Spiropyrans as molecular optical switches. *Photochemical and Photobiological Sciences*, **9**, 213–220, 2010 (voir p. 106).
DOI : [10.1039/b9pp00118b](https://doi.org/10.1039/b9pp00118b)
- [207] L. CHEN, G. WANG et X. ZHAO. A fluorescence switch based on a controllable photochromic naphthopyran group. *Journal of Luminescence*, **131**, 1617–1620, 2011 (voir p. 106).
DOI : [10.1016/j.jlumin.2011.03.066](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.03.066)
- [208] Y. WANG, C.-Y. HONG et C.-Y. PAN. Spiropyran-Based Hyperbranched Star Copolymer : Synthesis, Phototropy, FRET, and Bioapplication. *Bio Macromolecules*, **13**, 2585–2593, 2012 (voir p. 106).
DOI : [10.1021/bm3008346](https://doi.org/10.1021/bm3008346)
- [209] B.-F. ZHANG, M. FRIGOLI, F. ANGIULI, F. VETRONE et J.A. CAPOBIANCO. Photoswitching of bis-spiropyran using near-infrared excited upconverting nanoparticles. *Chemical Communication*, **48**, 7244–7246, 2012 (voir p. 106).
DOI : [10.1039/c2cc33052k](https://doi.org/10.1039/c2cc33052k)
- [210] J.-C. BOYER, C.-J. CARLING, B.D. GATES et N.R. BRANDA. Two-Way Photoswitching Using One Type of Near-Infrared Light, Upconverting Nanoparticles, and Changing Only the Light Intensity. *Journal of American Chemical Society*, **133**, 15766–15772, 2011 (voir p. 106).
DOI : [10.1021/ja107184z](https://doi.org/10.1021/ja107184z)
- [211] H. KARIMI-ALAVIJEH, F. PANAHİ et A. GHARAVI. Photo-switching effect in stilbene organic field effect transistors. *Journal of Applied Physics*, **115**, 093706(6), 2014 (voir p. 106).
DOI : [10.1063/1.4864019](https://doi.org/10.1063/1.4864019)
- [212] S. VAN DE LINDE et M. SAUER. Photo-responsive perylene diimid-azobenzene dyad : Photochemistry and its morphology control by self-assembly. *Optical Materials*, **30**, 876–880, 2008 (voir p. 106).
DOI : [10.1016/j.optmat.2007.03.009](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.009)
- [213] T. TSUJIOKA et M. IRIE. Electronic functions of photochromic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry reviews*, **11**, 1–14, 2010 (voir p. 106).
DOI : [10.1016/j.jphotochemrev.2010.02.001](https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2010.02.001)

- [214] A.A. BEHARRY, L. WONG, V. TROPEPE et G.A. WOOLLEY. Fluorescence Imaging of Azobenzene Photoswitching In Vivo. *Angewandte Chemie*, **123**, 1361–1363, 2011 (voir p. 106).
DOI : [10.1002/ange.201006506](https://doi.org/10.1002/ange.201006506)
- [215] A.F. GRIMES, S.E. CALL, E.J. HARBRON et D.S. ENGLISH. Wavelength-Resolved Studies of Förster Energy Transfer in Azobenzene-Modified Conjugated Polymers : The Competing Roles of Exciton Migration and Spectral Resonance. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 14257–14265, 2007 (voir p. 106).
DOI : [10.1021/jp0743525](https://doi.org/10.1021/jp0743525)
- [216] S. SAMANTA, A.A. BEHARRY, O. SADOVSKI, T.M. MCCORMICK, A. BABALHVAEJI, V. TROPEPE et G.A. WOOLLEY. Photoswitching Azo Compounds in Vivo with Red Light. *Journal of American Chemical Society*, **135**, 9777–9784, 2013 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/ja402220t](https://doi.org/10.1021/ja402220t)
- [217] B-K. TSAI, C-H. CHEN, C-H. HUNG, V.K.S. HSIAO et C-C. CHU. Photoswitchable fluorescence on-off behavior between cis- and trans-rich azobenzenes. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 20874(4), 2012 (voir p. 107).
DOI : [10.1039/c2jm34776h](https://doi.org/10.1039/c2jm34776h)
- [218] S-K. OH, M. NAKAGAWA et K. ICHIMURA. Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface. *Science*, **288**, 1624–1626, 2000 (voir p. 107).
DOI : [10.1126/science.288.5471.1624](https://doi.org/10.1126/science.288.5471.1624)
- [219] H-S. LIM, W-H. LEE, S-G. LEE, D. LEE, S. JEON et K. CHO. Effect of nanostructure on the surface dipole moment of photoreversibly tunable superhydrophobic surfaces. *Chemical Communication*, **46**, 4336–4338, 2010 (voir p. 107).
DOI : [10.1039/c0cc00323a](https://doi.org/10.1039/c0cc00323a)
- [220] K. UCHIDA, N. IZUMI, S. SUKATA, Y. KOJIMA, S. NAKAMURA et M. IRIE. Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface. *Angewandte Chemie Communications*, **45**, 6470–6473, 2006 (voir p. 107).
DOI : [10.1002/anie.200602126](https://doi.org/10.1002/anie.200602126)
- [221] Y. YANG, M. ENDO, K. HIDAKA et H. SUGIYAMA. Photo-Controllable DNA Origami Nanostructures Assembling into Predesigned Multiorientational Patterns. *Journal of American Chemical Society*, **134**, 20645–20653, 2012 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/ja307785r](https://doi.org/10.1021/ja307785r)
- [222] M. BARONCINI, S. SILVI, M. VENTURI et A. CREDI. Photoactivated Directionally Controlled Transit of a Non-Symmetric Molecular Axle Through a Macrocyclic. *Angewandte Chemie Communications*, **51**, 4223–4226, 2012 (voir p. 107).
DOI : [10.1002/anie.201200555](https://doi.org/10.1002/anie.201200555)
- [223] L. HEINKE, M. CAKICI, M. DOMMASCHK, S. GROSJEANN, R. HERGES, S. BRÄSE et C. WÖLL. Photo-switching in Two-Component Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks : Optically Triggered Release from a Molecular Container. *ACS Nano*, **8**, 1463–1467, 2014 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/nn405469g](https://doi.org/10.1021/nn405469g)
- [224] E. MERINO et M. RIBAGORDA. Control over molecular motion using the cis/trans photoisomerization of the azo group. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **8**, 1071–1090, 2012 (voir p. 107).
DOI : [10.3762/bjoc.8.119](https://doi.org/10.3762/bjoc.8.119)
- [225] W.R. BRONE et B.L. FERGINGA. Making molecular machines work. *Nature Nanotechnology*, **1**, 25–35, 2006 (voir p. 107).
DOI : [10.1038/nnano.2006.45](https://doi.org/10.1038/nnano.2006.45)
- [226] B.L. FERGINGA, R.A. VAN DELDEN, N. KOUMURA et E.M. GEERTSEMA. Chiroptical Molecular Switches. *Chemical Review*, **100**, 1789–1816, 2000 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/cr9900228](https://doi.org/10.1021/cr9900228)
- [227] M-M. RUSSEW et S. HECHT. Photoswitches : From Molecules to Materials. *Advanced Materials*, **22**, 3348–3360, 2010 (voir p. 107).
DOI : [10.1002/adma.200904102](https://doi.org/10.1002/adma.200904102)
- [228] J. DELAIRE et K. NAKATANI. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Review*, **100**, 1817–1845, 2000 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/cr980078m](https://doi.org/10.1021/cr980078m)

- [229] C. JONES et S. DAY. Shedding light on alignment. *Nature*, **351**, 15, 1991 (voir p. 107).
- [230] P. ROCHON, E. BATALLA et A. NATANSOHN. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters*, **136**, 1995 (voir p. 107).
- [231] C. FIORINI et J-M. NUNZI. Dynamics and efficiency of all-optical poling in polymers. *Chemical Physics Letters*, **286**, 415–420, 1998 (voir p. 107).
- [232] A. APOSTOLUK, D. CHAPRON, G. GADRET, B. SAHRAOUI, J-M. NUNZI, C. FIORINI-DEBUISSCHERT et P. RAIMOND. Quasi-phase-matched gratings printed by all-optical poling in polymer films. *Optics Letters*, **27**, 141–150, 2002 (voir p. 107).
- [233] A. NATANSOHN et P. ROCHON. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chemical Reviews*, **102**, 4139–4176, 2002 (voir p. 107).
DOI : [10.1021/cr970155y](https://doi.org/10.1021/cr970155y)
- [234] J-M. NUNZI, C. FIORINI, A-C. ETILE et F. KAJZAR. All-optical poling in polymers : dynamical aspects and perspectives. *Pure Applied Optics*, **7**, 141–150, 1998 (voir p. 107).
- [235] P. LEFIN, C. FIORINI et J-M. NUNZI. Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices. *Pure and Applied Optics*, **7**, 71, 1998 (voir p. 108).
DOI : [10.1088/0963-9659/7/1/011](https://doi.org/10.1088/0963-9659/7/1/011)
- [236] Y. ZHANG, Y. MA et J. SUN. Reversible Actuation of Polyelectrolyte Films : Expansion-Induced Mechanical Force Enables cis-trans Isomerization of Azobenzenes. *Langmuir*, **29**, 14919–14925, 2013 (voir p. 108).
DOI : [10.1021/la403019z](https://doi.org/10.1021/la403019z)
- [237] T. IKEDA, M. NAKANO, Y ; YU, O. TSUTSUMI et A. KANAZAWA. Anisotropic Bending and Unbending Behavior of Azobenzene Liquid-Crystalline Gels by Light Exposure. *Advanced Materials*, **15**, 201–205, 2003 (voir p. 108).
- [238] Z. MAHIMWALLA, K.G. YAGER, J-I. MAMIYA, A. SHISHIDO, A. PRIIMAGI et C.J. BARRETT. Azobenzene photomechanics : prospects and potential applications. *Polymer Bulletin*, **69**, 967–1006, 2012 (voir p. 108).
DOI : [10.1007/s00289-012-0792-0](https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0)
- [239] D. GARROT. *Etude par microscopie en champ proche des phénomènes de migration de matière photo-induite dans les matériaux photochromiques*. UFR Sciences. Université de Paris Sud XI, 2006. (voir p. 108)
- [240] C. HUBERT. *Processus de migration moléculaire en milieu polymère. Application à la réalisation de nanostructures organisées optiquement*. UFR Sciences. Université de Paris Sud XI, 2003. (voir p. 108)
- [241] C. HUBERT, A. RUMYANTSEVA, G. LERONDEL, J. GRAND, S. KOSTCHEEV, L. BILLOT, A. VIAL, R. BACHELOT, P. ROYER, S-H. CHANG, S.K. GRAY, G.P. WIEDERRECHT et G.S. SCHATZ. Near-Field Photochemical Imaging of Noble Metal Nanostructures. *Nano Letters*, **5**, 615–619, 2005 (voir p. 108).
DOI : [10.1021/nl047956i](https://doi.org/10.1021/nl047956i)
- [242] C. HUBERT, R. BACHELOT, J. PLAIN, S. KOSTCHEEV, G. LERONDEL, M. JUAN, P. ROYER, S. ZHOU, G.C. SCHATZ, G.P. WIEDERRECHT et S.K. GRAY. Near-Field Polarization Effects in Molecular-Motion-Induced Photochemical Imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 4111–4116, 2008 (voir p. 108).
DOI : [10.1021/jp7096263](https://doi.org/10.1021/jp7096263)
- [243] M. HAGGUI, M. DRIDI, J. PLAIN, S. MARGUET, H. PEREZ, G.C. SCHATZ, G.P. WIEDERRECHT, S.K. GRAY et R. BACHELOT. Spatial Confinement of Electromagnetic Hot and Cold Spots in Gold Nanocubes. *ACS Nano*, **6**, 1299–1307, 2012 (voir p. 108).
DOI : [10.1021/nn2040389](https://doi.org/10.1021/nn2040389)
- [244] C. FIORINI, N. PRUDHOMME, A-C. ETILÉ, P. LEFIN, P. RAIMOND et J-M. NUNZI. All-Optical manipulation of azo-dye molecules. *Pure and Applied Optics*, **137**, 105–113, 1998 (voir p. 109).
DOI : [10.1002/masy.19991370111](https://doi.org/10.1002/masy.19991370111)

- [245] K. PERRONET, G. SCHULL, P. RAIMOND et F. CHARRA. Single-molecule fluctuations in a tunnel junction : A study by scanning-tunneling-microscopy induced luminescence. *Europhysics Letters*, **74**, 313–319, 2006 (voir p. 109).
DOI : [10.1209/epl/i2006-10008-x](https://doi.org/10.1209/epl/i2006-10008-x)
- [246] D. ROHDE, C-J. YAN, H-J. YAN et L-J. WAN. From a Lamellar to Hexagonal Self-Assembly of Bis(4,4'-(m,m'-di(dodecyloxy)phenyl)-2,2-difluoro-1,3,2-dioxaborin) Molecules : A trans-to-cis-Isomerization-Induced Structural Transition Studied with STM. *Angewandte Chemie Communications*, **45**, 3996–4000, 2006 (voir p. 109).
DOI : [10.1002/anie.200600725](https://doi.org/10.1002/anie.200600725)
- [247] C. DRI, M.V. PETERS, J. SCHWARZ, S. HECHT et L. GRILL. Spatial periodicity in molecular switching. *Nature Nanotechnology*, **3**, 649–653, 2008 (voir p. 109).
DOI : [10.1038/nnano.2008.269](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.269)
- [248] M.J. COMSTOCK, J. CHO, A. KIRAKOSIAN et M.F. CROMMIE. Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, **72**, 153414(4), 2005 (voir p. 109).
DOI : [10.1103/PhysRevB.72.153414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.153414)
- [249] M. LASTAPIS, M. MARTIN, D. RIEDEL, L. HELLNER, G. COMTET et G. DUJARDIN. Picometer-Scale Electronic Control of Molecular Dynamics Inside a Single Molecule. *Science*, **308**, 1000–1003, 2005 (voir p. 109).
DOI : [10.1126/science.1108048](https://doi.org/10.1126/science.1108048)
- [250] N. HENNINGSEN, K.J. FRANKE, I.F. TORRENTE, G. SCHULZE, B. PRIEWISCH, K. RÜCK-BRAUN, J. DOKIC, T. KLAMROTH et P. SAALFRANK AD J.I. PASCUAL. Inducing the Rotation of a Single Phenyl Ring with Tunneling Electrons. *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 14843–14848, 2007 (voir p. 109).
- [251] M. AI, S. GROEPER, W. ZHUANG, X. DOU, X-L. FENG, K. MULLEN et J.P. RABE. Optical switching studies of an azobenzene rigidly linked to a hexa-peri-hexabenzocoronene derivative in solution and at a solid-liquid interface. *Applied Physics A*, **93**, 277–283, 2008 (voir p. 110).
DOI : [10.1007/s00339-008-4871-x](https://doi.org/10.1007/s00339-008-4871-x)
- [252] J. ZEITOUNY, C. AURISICCHIO, D. BONIFAZI, R. DE ZORZI, S. GEREMIA, M. BONINI, C-A. PALMA, P. SAMORI, A. LISTORTI, A. BELBAKRA et N. ARMAROLI. Photoinduced structural modifications in multicomponent architectures containing azobenzene moieties as photoswitchable cores. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 4715–4724, 2009 (voir p. 111).
DOI : [10.1039/b905287a](https://doi.org/10.1039/b905287a)
- [253] K. TAHARA, K. INUKAI, J. ADISOEJOSO, H. YAMAGA, T. BALANDINA, M. O. BLUNT, S. DE FEYTER et Y. TOBE. Tailoring Surface-Confined Nanopores with Photoresponsive Groups. *Angewandte Chemie*, **52**, 8373–8376, 2013 (voir p. 111).
DOI : [10.1002/anie.201303745](https://doi.org/10.1002/anie.201303745)
- [254] P.C.M. GRIMM, P. VANOPPEN, M. RÜCKER, S. DE FEYTER, S. VALIYAVEETIL, G. MOESSNER, K. MÜLLEN et F.C. DE SCHRIVER. Molecular organisation of azobenzene derivatives at the liquid/graphite interface observed with scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum and Science Technology B*, **15**, 1519–1524, 1997 (voir p. 111).
- [255] Y-T. SHEN, L. GUAN, X-Y. ZHU, Q-D. ZENG et C. WANG. Submolecular Observation of Photosensitive Macrocycles and Their Isomerization Effects on Host-Guest Network. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 6174–6180, 2009 (voir p. 111).
- [256] C-L. FENG, Y. ZHANG, J. JIN, Y. SONG, L. XIE, G. QU, L. JIANG et D. ZHU. Completely interfacial photoisomerization of 4-hydroxy-30-trifluoromethyl-azobenzene studied by STM on HOPG. *Surface Science*, **513**, 111–118, 2002 (voir p. 111).
- [257] M.J. COMMSTOCK, N. LEVY, A. KIRAKOSIAN, J. CHO, F. LAUTERWASSER, J.H. HARVEY, D.A. STRUBBE, J.M.J. FRECHET, D. TRAUNER, S.G. LOUIE et M.F. CROMMIE. Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface. *Physical Review Letters*, **99**, 038301(4), 2007 (voir p. 112).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.99.038301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.038301)

- [258] S. HAGEN, F. LEYSSNER, D. NANDI, M. WOLF et P. TEGEDER. Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation. *Chemical Physics Letters*, **444**, 85–93, 2007 (voir p. 112).
DOI : [10.1016/j.cplett.2007.07.005](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.07.005)
- [259] J. CHO, L. BERBIL-BATISTA, N. LEVY, D. POULSEN, J.M.F. FRECHET et M.F. CROMMIE. Functionalization, self-assembly, and photoswitching quenching for azobenzene derivatives adsorbed on Au(111). *The Journal of Chemical Physics*, **133**, 234707(5), 2010 (voir p. 112).
DOI : [10.1063/1.3519557](https://doi.org/10.1063/1.3519557)
- [260] F. LEYSSNER, S. HAGEN, L. OVARI, J. DOKIC, P. SAALFRANK, M.V. PETERS, S. HECHT, T. KLAMROTH et P. TEGEDER. Photoisomerization Ability of Molecular Switches Adsorbed on Au(111) : Comparison between Azobenzene and Stilbene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 1231–1239, 2010 (voir p. 112).
DOI : [10.1021/jp909684x](https://doi.org/10.1021/jp909684x)
- [261] M. WOLF et P. TEGEDER. Reversible molecular switching at a metal surface : A case study of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111). *Surface Science*, **603**, 1506–1517, 2009 (voir p. 113).
DOI : [10.1016/j.susc.2008.11.049](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.049)
- [262] M. ALEMANI, S. SELVANATHAN, F. AMPLE, M. V. PETERS, K. H. RIEDER, F. MORESCO, C. JOACHIM, S. HECHT et L. GRILL. Adsorption and Switching Properties of Azobenzene Derivatives on Different Noble Metal Surfaces : Au(111), Cu(111), and Au(100). *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 10509–10514, 2008 (voir p. 113).
DOI : [10.1021/jp711134p](https://doi.org/10.1021/jp711134p)
- [263] G. FLOSS, G. GRANUCCI et P. SAALFRANK. Surface hopping dynamics of direct trans cis photoswitching of an azobenzene derivative in constrained adsorbate geometries. *The Journal of Chemical Physics*, **137**, 234701(5), 2012 (voir p. 113).
DOI : [10.1063/1.4769087](https://doi.org/10.1063/1.4769087)
- [264] I.V. PECHENEZHSKIY, J. CHO, G.D. NGUYEN, L. BERBIL-BAUTISTA, B.L. GILES, D.A. POULSEN, J.M.J. FRÉCHET et M.F. CROMMIE. Self-Assembly and Photomechanical Switching of an Azobenzene Derivative on GaAs(110) : Scanning Tunneling Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 1052–1055, 2012 (voir p. 113).
DOI : [10.1021/jp209835n7](https://doi.org/10.1021/jp209835n7)
- [265] J. ZHANG, J.K. WHITESSELL et M.A. FOX. Photoreactivity of Self-assembled Monolayers of Azobenzene or Stilbene Derivatives Capped on Colloidal Gold Clusters. *Chemical Materials*, **13**, 2323–2331, 2001 (voir pp. 114, 127).
DOI : [10.1021/cm000752s](https://doi.org/10.1021/cm000752s)
- [266] G. PACE, V. FERRI, C. GRAVE, M. ELBING, C. VON HÄNISCH, M. ZHARNIKOV, M. MAYOR, M.A. RAMPI et P. SAMORI. Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers. *PNAS*, **104**, 9937–9942, 2007 (voir pp. 114, 125).
DOI : [10.1073/pnas.0703748104](https://doi.org/10.1073/pnas.0703748104)
- [267] J.M. MATIVESKY, G. PACE, M. ELBING, M.A. RAMPI, M. MAYOR et P. SAMORI. Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal-Molecule-Metal Junctions. *Journal of American Chemical Society*, **130**, 9192–9193, 2008 (voir pp. 114, 125).
DOI : [10.1021/ja8018093](https://doi.org/10.1021/ja8018093)
- [268] V. FERRI, M. ELBING, G. PACE, M.D. DICKEY, M. ZHARNIKOV, P. SAMORI, M. MAYOR et M.A. RAMPI. Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers. *Angewandte Chemie*, **47**, 3407–3409, 2008 (voir pp. 114, 125).
DOI : [10.1002/anie.200705339](https://doi.org/10.1002/anie.200705339)
- [269] S. KARPE, M. OÇAFAIN, K. SMAALI, S. LENFANT, D. VUILLAUME et J. RONCALI. Oligothiophene-derivatized azobenzene as immobilized photoswitchable conjugated systems. *Chemical Communications*, **46**, 3657–3659, 2010 (voir pp. 114, 133, 134).
DOI : [10.1039/c002072a](https://doi.org/10.1039/c002072a)
- [270] U. JUNG, O. FILINOVA, S. KUHN, D. ZARGARANI, C. BORNHOLDT, R. HERGES et O. MAGNUSSEN. Photoswitching Behavior of Azobenzene-Containing Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au Surfaces. *Langmuir*, **26**, 13913–13923, 2010 (voir pp. 114, 116, 118, 119, 123, 124, 146, 155, 179).
DOI : [10.1021/la1015109](https://doi.org/10.1021/la1015109)

- [271] N. HEINEMANN, J. GRUNAU, T. LEISSNER, O. ANDREYEV, S. KUHN, U. JUNG, D. ZARGARANI, R. HERGES, O. MAGNUSSEN et M. BAUER. Reversible switching in self-assembled monolayers of azobenzene thiolates on Au (111) probed by threshold photoemission. *Chemical Physics*, **402**, 22–28, 2012 (voir pp. 114, 116, 152).
DOI : [10.1016/j.chemphys.2012.03.025](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.03.025)
- [272] R. WANG, T. IYODA, L. JIANG, D.A. TRYK, K. HASHIMOTO et A. FUJISHIMA. Structural investigation of azobenzene-containing self-assembled monolayer films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **438**, 213–219, 1997 (voir pp. 114, 117).
- [273] R. WANG, T. IYODA, D.A. TRYK, K. HASHIMOTO et A. FUJISHIMA. Electrochemical Modulation of Molecular Conversion in an Azobenzene-Terminated Self-Assembled Monolayer Film : An In Situ UV-Visible and Infrared Study. *Langmuir*, **13**, 4644–4651, 1997 (voir pp. 114, 117).
- [274] W.B. CALDWELL, D.J. CAMPBELL, K. CHEN, B.R. HERR, C.A. MIRKIN, A. MALIK, M.K. DURBIN, P. DUTTA et K.G. HUANG. A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzene-alkanethiol on Au(111) : Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Journal of American Chemical Society*, **117**, 6071–6082, 1995 (voir pp. 114, 117, 118, 146).
- [275] H.L. ZHANG, J. ZHANG, H.L. LI, Z.F. LIU et H-L. LI. Structural investigation of a new series of azobenzene-containing self-assembled monolayers on gold. *Materials Science and Engineering C*, **8-9**, 179–185, 1999 (voir p. 116).
- [276] S.D. EVANS, S.R. JOHNSON, H. RINGSDORF, L.M. WILLIAMS et H. WOLF. Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces. *Langmuir*, **14**, 6436–6440, 2008 (voir pp. 116, 124, 127, 157).
DOI : [10.1021/la980450t](https://doi.org/10.1021/la980450t)
- [277] W-W. ZHANG, H-F. LI, L. LIU, J-L. XIE, C-S. LU, Y. ZHOU, X-M. REN et Q-J. MENG. Preparation and electrochemistry of azobenzene self-assembled monolayers on gold, long range tunneling and end-group hydrogen bonding effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, **261**, 82–87, 2003 (voir p. 116).
DOI : [10.1016/S0021-9797\(02\)00143-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00143-1)
- [278] M. KASHA, H.R. RAWLS et M.A. EL-BAYOUMI. In : *The Exciton Model in Molecular Spectroscopy*. 17. Academic Press, 1964. (voir p. 117)
- [279] J. ZHANG, J. ZHAO, H.L. ZHANG, H.L. LI et Z.F. LIU. Effect of the molecular interaction on molecular packing and orientation in azobenzene-functionalized self-assembled monolayers on gold. *Thin Solid Films*, **327**, 195–198, 1998 (voir p. 117).
- [280] J. ZHANG, J. ZHAO, H.L. ZHANG, H.L. LI et Z.F. LIU. Structural evaluation of azobenzene-functionalized self-assembled monolayers on gold by reflectance FTIR spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **271**, 90–94, 1997 (voir p. 117).
- [281] U. JUNG, B. BAISCH, D. KAMINSKI, K. KRUG, A. ELSER, T. WEINEISEN, D. RAFFA, J. STETTNER, C. BORNHOLDT, R. HERGES et O. MAGNUSSEN. Structure and redox behavior of azobenzene-containing monolayers on Au(111) : A combined STM, X-ray reflectivity, and voltammetry study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **619-620**, 152–158, 2008 (voir p. 118).
DOI : [10.1016/j.jelechem.2008.04.002](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.04.002)
- [282] S.C.B. MANNSFELD, T.W. CANZLER, T. FRITZ, H. PROEHL, K. LEO, S. STUMPF, G. GORETZI et K. GLOE. The Structure of [4-(Phenylazo) phenoxy]hexane-1-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111). *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 2255–2260, 2002 (voir pp. 119, 146, 160).
DOI : [10.1021/jp012771a](https://doi.org/10.1021/jp012771a)
- [283] R. KLAJN. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure Applied Chemistry*, **82**, 2247–2279, 2010 (voir pp. 119, 129).
DOI : [10.1351/PAC-CON-10-09-04](https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-04)
- [284] C. GAHL, R. SCHMIDT, D. BRETE, E.R. MCNELLIS, W. FREYER, R. CARLEY, K. REUTER et M. WEINELT. Structure and Excitonic Coupling in Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Functionalized Alkanethiols. *Journal of American Chemical Society*, **132**, 11831–11838, 2010 (voir p. 119).
DOI : [10.1021/ja903636q](https://doi.org/10.1021/ja903636q)

- [285] W. FREYER, D. BRETE, R. SCHMIDT, C. GAHL, R. CARLEY et M. WEINELT. Switching behavior and optical absorbance of azobenzene-functionalized alkanethiols in different environments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, **204**, 102–109, 2009 (voir pp. 119, 148).
DOI : [10.1016/j.jphotochem.2009.02.018](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.02.018)
- [286] T. WEIDNER, F. BRETTHAUER, N. BALLAV, H. MOTSCHMANN, H. ORENDI, C. BUHN, U. SIEMELING et M. ZHARNIKOV. Correlation between the Molecular Structure and Photoresponse in Aliphatic Self-Assembled Monolayers with Azobenzene Tailgroups. *Langmuir*, **24**, 11691–11700, 2008 (voir p. 119).
DOI : [10.1021/la802454w](https://doi.org/10.1021/la802454w)
- [287] C.L. YEUNG, S. CHARLESWORTH, P. IQBAL, J. BOWEN, J.A. PREECE et P.M. MENDES. Different formation kinetics and photoisomerization behavior of self-assembled monolayers of thiols and dithiolanes bearing azobenzene moieties. *Physical Chemistry and Chemical Physic*, **15**, 11014–11024, 2013 (voir p. 120).
DOI : [10.1039/c3cp42104j](https://doi.org/10.1039/c3cp42104j)
- [288] K. TAMADA, H. AKIYAMA et T-X. WEI. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy : Influences of Side Chain Length and Contacting Medium. *Langmuir*, **18**, 5239–5246, 2002 (voir pp. 121, 157).
DOI : [10.1021/la0157667](https://doi.org/10.1021/la0157667)
- [289] K. TAMADA, H. AKIYAMA, T-X. WEI et S-A. KIM. Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers : Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction. *Langmuir*, **19**, 2306–2312, 2003 (voir pp. 121, 122, 157).
DOI : [10.1021/la0258493](https://doi.org/10.1021/la0258493)
- [290] L.F.N. AH QUNE, H. AKIYAMA, T. NAGAHIRO, K. TAMADA et A.T.S. WEE. Reversible work function changes induced by photoisomerization of asymmetric azobenzene dithiol self-assembled monolayers on gold. *Applied Physics Letters*, **93**, 083109(3), 2008 (voir p. 121).
DOI : [10.1063/1.2969468](https://doi.org/10.1063/1.2969468)
- [291] H. AKIYAMA, K. TAMADA, J. NAGASAWA, K. ABBE et T. TAMAKI. Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 130–135, 2003 (voir p. 121).
DOI : [10.1021/jp026103g](https://doi.org/10.1021/jp026103g)
- [292] T. NAGAHIRO, H. AKIYAMA, M. HARA et K. TAMADA. Photoisomerization of azobenzene containing self-assembled monolayers investigated by Kelvin probe work function measurements. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **172**, 128–133, 2009 (voir p. 121).
DOI : [10.1016/j.elspec.2009.02.009](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.02.009)
- [293] M. HAN, D. ISHIKAWA, T. HONDA et M. HARA. Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers : effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chemical Communications*, **46**, 3598–3600, 2010 (voir pp. 122, 158).
- [294] M. HAN, T. HONDA, D. ISHIKAWA, E. ITO, M. HARA et Y. NORIKANE. Realization of highly photoresponsive azobenzene-functionalized monolayers. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 4696–4502, 2011 (voir p. 122).
DOI : [10.1039/c0jm03697h](https://doi.org/10.1039/c0jm03697h)
- [295] M. HAN, D. ISHIKAWA et T. HONDA. Direct visualization of molecular conformation changes. *Soft Matter*, **7**, 10594–10596, 2011 (voir p. 122).
- [296] D. ISHIKAWA, E. ITO, M. HAN et M. HARA. Effect of the Steric Molecular Structure of Azobenzene on the Formation of Self-Assembled Monolayers with a Photoswitchable Surface Morphology. *Langmuir*, **29**, 4622–4631, 2013 (voir p. 122).
DOI : [10.1021/la302552v](https://doi.org/10.1021/la302552v)
- [297] S. YASUDA, T. NAKAMURA, M. MATSUMOTO et H. SHIGEKAWA. Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification. *Journal of American Chemical Society*, **125**, 16430–16433, 2003 (voir p. 123).
DOI : [10.1021/ja038233o](https://doi.org/10.1021/ja038233o)

- [298] A.S. KUMAR, T. YE, T. TAKAMI, B.-C. YU, A.K. FLATT, J.M. TOUR et P.S. WEISS. Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments. *Nano Letters*, **8**, 1644–1648, 2008 (voir p. 124).
DOI : [10.1021/nl080323+](https://doi.org/10.1021/nl080323+)
- [299] Y.-B. ZHENG, B.K. PATHEM, J.N. HOHMAN, J.C. THOMAS, M. KIM et P.S. WEISS. Photoresponsive Molecules in Well-Defined Nanoscale Environments. *Advanced Materials*, **25**, 302–312, 2002 (voir p. 124).
DOI : [10.1002/adma.201201532](https://doi.org/10.1002/adma.201201532)
- [300] M. MÜLLER, U. JUNG, V. GUSAK, S. ULRICH, M. HOLZ, R. HERGES, C. LANGHAMMER et O. MAGNUSSEN. Localized Surface Plasmon Resonance Investigations of Photoswitching in Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers on Au. *Langmuir*, **29**, 10693–10699, 2013 (voir pp. 125, 155).
DOI : [10.1021/la401825f](https://doi.org/10.1021/la401825f)
- [301] G.K. JOSHI, K.N. BLODGETT, B.B. MUHOBERAC, M.A. JOHNSON, K.A. SMITH et R. SARDAR. Ultrasensitive Photoreversible Molecular Sensors of Azobenzene-Functionalized Plasmonic Nanoantennas. *Nano Letters*, **14**, 532–540, 2014 (voir pp. 126, 214).
DOI : [10.1021/nl403576c](https://doi.org/10.1021/nl403576c)
- [302] A. MANNA, P.-L. CHEN, H. AKIYAMA, T.-X. WEI, K. TAMADA et W. KNOLL. Optimized Photoisomerization on Gold Nanoparticles Capped by Unsymmetrical Azobenzene Disulfides. *Chemical Materials*, **15**, 20–28, 2003 (voir p. 127).
DOI : [10.1021/cm0207696](https://doi.org/10.1021/cm0207696)
- [303] J.-H. YOON et S. YOON. Photoisomerization of azobenzene derivatives confined in gold nanoparticle aggregates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 12900–12905, 2011 (voir p. 127).
DOI : [10.1039/c0cp02588g](https://doi.org/10.1039/c0cp02588g)
- [304] S.M. SHAH, C. MARTINI, J. ACKERMANN et F. FAGES. Photoswitching in azobenzene self-assembled monolayers capped on zinc oxide : Nanodots vs nanorods. *Journal of Colloid and Interface Science*, **367**, 109–114, 2012 (voir p. 128).
DOI : [10.1016/j.jcis.2011.10.045](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.045)
- [305] N. KATSONIS, M. LUBOMSKA, M.M. POLLARD, B.L. FERGINGA et P. RUDOLF. Synthetic light-activated molecular switches and motors on surfaces. *Progress in Surface Science*, **82**, 407–434, 2007 (voir p. 129).
DOI : [10.1016/j.progsurf.2007.03.011](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2007.03.011)
- [306] URL : www.arrandee.com (voir p. 139)
- [307] D.E. KING. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25° C. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **13**, 1242–1253, 1995 (voir p. 140).
- [308] X. PEI, A. FERNANDES, B. MATHY, X. LALOYLAUX, B. NYSTEN, O. RIAANT et A.M. JONAS. Correlation between the Structure and Wettability of Photoswitchable Hydrophilic Azobenzene Monolayers on Silicon. *Langmuir*, **27**, 9403–9412, 2011 (voir p. 158).
DOI : [10.1021/la201526u](https://doi.org/10.1021/la201526u)
- [309] ProChimia Surfaces URL : www.prochimia.com (voir p. 165)
- [310] C.J. CAMPBELL, S. SOH et B.A. GRZYBOWSKI. Blocking of Disulfide Adsorption by Coadsorbing ω -Functionnalized Alkane Thiols Revealed by Wet Stamping and Fluorescence Microscopy. *Langmuir*, **24**, 11600–11604, 2008 (voir p. 169).
DOI : [10.1021/la801569k](https://doi.org/10.1021/la801569k)
- [311] URL : <http://nanocomposix.eu/pages/gold-nanoparticles-optical-properties> (voir p. 174)
- [312] D. BLÉGER, A. CIESIELSKI, P. SAMORI et S. HECHT. Photoswitching Vertically Oriented Azobenzene Self-Assembled Monolayers at the Solid/Liquid Interface. *Chemistry a European Journal*, **16**, 14256–14260, 2010 (voir p. 178).
DOI : [10.1002/chem.201002834](https://doi.org/10.1002/chem.201002834)
- [313] U. JUNG, C. SCHÜTT, O. FILINOVA, J. KUBITSCHKE, R. HERGES et O. MAGNUSSEN. Photoswitching of Azobenzene-Functionalized Molecular Platforms on Au Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 25943–25948, 2012 (voir p. 178).
DOI : [10.1021/jp310451c](https://doi.org/10.1021/jp310451c)

- [314] S. WAGNER, F. LEYSSNER, C. KÖRDEL, S. ZARWELL, R. SCHMIDT, M. WEINELT, K. RÜCK-BRAUN, M. WOLF et P. TEGEDER. Reversible photoisomerization of an azobenzene-functionalized self-assembled monolayer probed by sum-frequency generation vibrational spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 6242–6248, 2009 (voir p. 178).
DOI : [10.1021/la104654p](https://doi.org/10.1021/la104654p)
- [315] B. BAISCH, D. RAFFA, U. JUNG, O.M. MAGNUSSEN, C. NICHOLAS, J. LACOUR, J. KUBITSCHKE et R. HERGES. Mounting Freestanding Molecular Functions onto Surfaces : The Platform Approach. *Journal of American Chemical Society*, **131**, 442–443, 2009 (voir p. 178).
DOI : [10.1021/ja807923f](https://doi.org/10.1021/ja807923f)
- [316] S. KUHN, B. BAISCH, U. JUNG, T. JOHANNSEN, J. KUBITSCHKE, R. HERGES et O. MAGNUSSEN. Self-assembly of triazatriangulenium-based functional adlayers on Au(111) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 4481–4487, 2010 (voir p. 178).
DOI : [10.1039/b922882a](https://doi.org/10.1039/b922882a)
- [317] U. JUNG, S. KUHN, U. CORNELISSEN, F. TUCZEK, T. STRUNSKUS, V. ZAPOROJTCHEKNO, J. KUBITSCHKE, R. HERGES et O. MAGNUSSEN. Azobenzene-Containing Triazatriangulenium Adlayers on Au(111) : Structural and Spectroscopic Characterization. *Langmuir*, **27**, 5899–5908, 2011 (voir p. 178).
DOI : [10.1021/la104654p](https://doi.org/10.1021/la104654p)
- [318] D. BLÉGER. *Nanostructuration du graphite HOPG par des auto-assemblages moléculaires organiques : du contrôle de l'organisation bidimensionnelle à la construction d'édifices tridimensionnels*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2008. (voir pp. 179, 194, 202, 217)
- [319] F. ATAMNY, T.F. FÄSSLER, A. BAIKER et R. SCHLÖGL. On the Imaging Mechanism of Monatomic Steps in Graphite. *Applied Physics A*, **71**, 441–447, 2000 (voir p. 180).
DOI : [10.1007/s003390000570](https://doi.org/10.1007/s003390000570)
- [320] A.J. GROSZEK. Selective Adsorption at Graphite/Hydrocarbon Interfaces. *Proceedings of Royal Society A*, **314**, 473–498, 1970 (voir p. 180).
DOI : [10.1098/rspa.1970.0019](https://doi.org/10.1098/rspa.1970.0019)
- [321] Q. CHEN, H-J. YAN, C-J. YAN, G-B. PAN, L-J. WAN, G-Y. WEN et D-Q. ZHANG. STM investigation of the dependence of alkane and alkane ($C_{18}H_{38}$, $C_{19}H_{40}$) derivatives self-assembly on molecular chemical structure on HOPG surface. *Surface Science*, **605**, 1256–1266, 2008 (voir p. 181).
DOI : [10.1016/j.susc.2008.01.030](https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.01.030)
- [322] G. WATEL, F. THIBAUDAU et J. COUSTY. Direct observation of long chain alkane bilayer films on graphite by scanning tunneling microscopy. *Surface Science Letters*, **281**, 297–302, 1993 (voir p. 181).
DOI : [10.1016/0039-6028\(93\)90843-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90843-9)
- [323] F. THIBAUDAU, G. WATEL et J. COUSTY. Scanning tunneling microscopy imaging of alkane bilayer films adsorbed on graphite : mechanism of contrast. *Surface Science Letters*, **281**, 303–307, 1993 (voir p. 181).
DOI : [10.1016/003960289390844A](https://doi.org/10.1016/003960289390844A)
- [324] J. COUSTY et L. PHAM VAN. Formation of partially demixed two-dimensional solid solutions from binary mixtures of n-alkanes with very different lengths. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 599–603, 2003 (voir p. 181).
DOI : [10.1039/b206529k](https://doi.org/10.1039/b206529k)
- [325] D.M. CYR, B. VENKATARAMAN, G.W. FLYNN, A. BLACK et G.M. WHITESIDES. Functional Group Identification in Scanning Tunneling Microscopy of Molecular Adsorbates. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 13747–13759, 1996 (voir p. 181).
- [326] D.M. CYR, B. VENKATARAMAN et G.W. FLYNN. STM Investigations of Organic Molecules Physisorbed at the Liquid-Solid Interface. *Chemical Materials*, **8**, 1600–1615, 1996 (voir p. 182).
DOI : [10.1021/cm960113a](https://doi.org/10.1021/cm960113a)

- [327] X. QIU, C. WANG, Q. ZENG, B. XU, S. YIN, H. WANG, S. XU et C. BAI. Alkane-Assisted Adsorption and Assembly of Phtalocyanines and Porphyrins. *The Journal of American Chemical Society*, **122**, 5550–5556, 2000 (voir p. 182).
DOI : [10.1021/ja994271p](https://doi.org/10.1021/ja994271p)
- [328] N. KATSONIS, A. MARCHENKO et D. FICHO. Substrate-Induced Pairing in 2,3,6,7,10,11-Hexakis-undecalkoxy-triphenylene Self-Assembled Monolayers on Au(111). *The Journal of American Chemical Society*, **125**, 13682–13683, 2003 (voir p. 182).
DOI : [10.1021/ja0375737](https://doi.org/10.1021/ja0375737)
- [329] M.E. STAWASZ et B.A. PARKINSON. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Ordered Thin Films of Bis(4-dioctadecylamino-phenyl) Squaraine on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Langmuir*, **19**, 10139–10151, 2003 (voir p. 182).
DOI : [10.1021/la035238q](https://doi.org/10.1021/la035238q)
- [330] J. ADISOEJOSO, K. TAHARA, S. OKUHATA, S. LEI, Y. TOBE et S. DE FEYTER. Two-Dimensional Crystal Engineering : A Four-Component Architecture at a Liquid-Solid Interface. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7353–7357, 2009 (voir p. 182).
DOI : [10.1002/anie.200900436](https://doi.org/10.1002/anie.200900436)
- [331] C. ARRIGONI. *Monocouches nanoporeuses auto-assemblées sur graphite : contrôle et modulation des propriétés de tamis moléculaire*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2010. (voir pp. 182, 183, 189)
- [332] D. BLÉGER, D. KREHER, F. MATHEVET, A.-J. ATTIAS, G. SCHULL, A. HUARD, L. DOUILLARD, C. FIORINI-DEBUSSCHERT et F. CHARRA. Surface Noncovalent Bonding for Rational Design of Hierarchical Molecular Self-Assemblies. *Angewandte Chemical International Edition*, **46**, 7404–7407, 2007 (voir pp. 182, 189).
DOI : [10.1002/anie.200702376](https://doi.org/10.1002/anie.200702376)
- [333] X. MA, Y. YANG, K. DENG, Q. ZENG, K. ZHAO, C. WANG et C. BAI. Molecular miscibility characteristics of self-assembled 2D molecular architectures). *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2074–2081, 2008 (voir p. 182).
DOI : [10.1039/b713426f](https://doi.org/10.1039/b713426f)
- [334] L. KAMPSCHULTE, S. GRIESSL, W.M. HECKL et M. LACKINGER. Mediated Coadsorption at the Liquid-Solid Interface : Stabilization through Hydrogen Bonds. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 14074–14078, 2005 (voir p. 182).
DOI : [10.1021/jp050794+](https://doi.org/10.1021/jp050794+)
- [335] J.A.A.W. ELEMANS et S. DE FEYTER. Structure and function revealed with submolecular resolution at the liquid-solid interface. *Soft Matter*, **5**, 721–735, 2009 (voir p. 182).
DOI : [10.1039/b811090e](https://doi.org/10.1039/b811090e)
- [336] H.-J. YAN, J. LIU, D. WANG et L.-J. WAN. Two-dimensional self-assemblies of telechelic organic compounds : structure and surface host-guest chemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **371**, 20120302, 2013 (voir p. 182).
DOI : [10.1098/rsta.2012.0302](https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0302)
- [337] Y. SHEN, L. ZENG, D. LEI, X. ZHANG, K. DENG, Y. FENG, W. FENG, S. LEI, S. LI, L. GAN, Q. ZENG et C. WANG. Competitive adsorption and dynamics of guest molecules in 2D molecular sieves. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 8787(5), 2011 (voir p. 182).
DOI : [10.1039/c1jm10260e](https://doi.org/10.1039/c1jm10260e)
- [338] M.M.S. ABDEL-MOTTALEB, E. GOMAR-NEDEL, M. SURIN, H. UJI-I, W. MAMDOUH, J. VECIANA, V. LEMAU, C. ROVIRA, J. CORNIL, R. LAZZARONI, D.B. AMABILINO, S. DE FEYTER et F.C. DE SCHRYVER. Self-assembly of tetrathiafulvalene derivatives at a liquid/solid interface-compositional and constitutional influence on supramolecular ordering. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 4601–4615, 2005 (voir p. 182).
DOI : [10.1039/b509336h](https://doi.org/10.1039/b509336h)
- [339] F. CHARRA et J. COUSTY. Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal. *Physical Review Letters*, **80**, 1682–1685, 1998 (voir p. 183).
DOI : [10.1103/PhysRevLett.80.1682](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1682)

- [340] K.S. MALI et S. DE FEYTER. Principles of molecular assemblies leading to molecular nanostructures. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **371**, 20120304, 2013 (voir p. 183).
DOI : [10.1098/rsta.2012.0304](https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0304)
- [341] A. BELLEC, C. ARRIGONI, G. SCHULL, L. DOUILLARD, C. FIORINI-DEBUISSCHERT, F. MATHEVET, D. KRÉHER, A.-J. ATTIAS et F. CHARRA. Solution-growth kinetics and thermodynamics of nanoporous self-assembled molecular monolayers. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 124702, 2011 (voir p. 183).
DOI : [10.1063/1.3569132](https://doi.org/10.1063/1.3569132)
- [342] L. KAMPSCHULTE, S. GRIESSL, W.M. HECKL et M. LACKINGER. 2D Supramolecular Assemblies of Benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic Acid : Temperature-Induced Phase Transformations and Hierarchical Organization with Macrocyclic Molecules. *Journal of American Chemical Society*, **128**, 15644–15651, 2006 (voir p. 183).
DOI : [10.1021/ja063601k](https://doi.org/10.1021/ja063601k)
- [343] S. DE FEYTER, A. GESQUIÈRE, M.M. ABDEL-MOTALEB, P.C.M. GRIM et F.C. DE SCHRYVER. Scanning Tunneling Microscopy : A Unique Tool in the Study of Chirality, Dynamics, and Reactivity in Physisorbed Organic Monolayers. *Accounts of Chemical Research*, **33**, 520–531, 2000 (voir p. 183).
DOI : [10.1021/ar970040g](https://doi.org/10.1021/ar970040g)
- [344] N. KATSONIS, E. LACAZE et B.L. FERGINGA. Molecular chirality at liquid/solid interfaces : expression of asymmetry in self-organised monolayers. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 2065–2073, 2008 (voir p. 184).
DOI : [10.1039/b718170a](https://doi.org/10.1039/b718170a)
- [345] A.K. GEIM et K.S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*, **6**, 183–191, 2007 (voir p. 184).
DOI : [10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849)
- [346] A.K. GEIM. Graphene : Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530–1534, 2009 (voir p. 184).
DOI : [10.1126/science.1158877](https://doi.org/10.1126/science.1158877)
- [347] J.-N. FUCHS URL : www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_presentation_26mars2009.pdf (voir p. 184)
- [348] C. CAO, Y. SUN et T. FILLETTER. Characterizing mechanical behavior of atomically thin films : A review. *Journal of Materials Research Society*, **29**, 338–347, 2014 (voir p. 185).
DOI : [10.1557/jmr.2013.339](https://doi.org/10.1557/jmr.2013.339)
- [349] J.R. POTTS, D.R. DREYER, C.W. BIELAWSKI et R.S. RUOFF. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, **52**, 5–25, 2011 (voir p. 185).
DOI : [10.1016/j.polymer.2010.11.042](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.11.042)
- [350] P. SUTTER. How silicon leaves the scene. *Nature Materials*, **8**, 171–172, 2009 (voir p. 185).
DOI : [10.1038/nmat2392](https://doi.org/10.1038/nmat2392)
- [351] C. MATTEVI, H. WON KIM et M. CHHOWALLA. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3324–3334, 2011 (voir pp. 185, 187).
DOI : [10.1039/c0jm02126a](https://doi.org/10.1039/c0jm02126a)
- [352] M. BATZILL. The surface science of graphene : Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports*, **67**, 83–115, 2012 (voir p. 185).
DOI : [10.1016/j.surfrep.2011.12.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.12.001)
- [353] Y. ZHANG, L. ZHANG et C. ZHOU. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. *Accounts of chemical research*, **46**, 2329–2339, 2012 (voir pp. 185, 187).
DOI : [10.1021/ar300203n](https://doi.org/10.1021/ar300203n)
- [354] K. YAN, L. FU, H. PENG et Z. LIU. Designed CVD Growth of Graphene via Process Engineering. *Accounts of chemical research*, **46**, 2263–2274, 2013 (voir p. 185).
DOI : [10.1021/ar400057n](https://doi.org/10.1021/ar400057n)
- [355] H.I. RASOOL, E.B. SONG, M. MECKLENBURG, B.C. REGAN, K.L. WANG, B.H. WEILLER et J.K. GIMZEWSKI. Atomic-Scale Characterization of Graphene Grown on Copper (100) Single Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 12536–12543, 2011 (voir p. 186).
DOI : [10.1021/ja200245p](https://doi.org/10.1021/ja200245p)

- [356] N. RECKINGER, E. VAN HOOIJDONK, F. JOUCKEN, A.V. TYURNINA, S. LUCAS et J-F. COLOMER. Anomalous moiré pattern of graphene investigated by scanning tunneling microscopy : Evidence of graphene growth on oxidized Cu(111). *Nano Research*, **7**, 154–162, 2014 (voir p. 186).
DOI : [10.1007/s12274-013-0382-y](https://doi.org/10.1007/s12274-013-0382-y)
- [357] G. HONG, Q-W. WU, J. REN, C. WANG, W. ZHANG et S-T. LEE. Recent progress in organic molecule/graphene interfaces. *Nano Today*, **8**, 388–402, 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1016/j.nantod.2013.07.003](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.003)
- [358] J.D. EMERY, Q-H. WANG, M. ZARROUATI, P. FENTER, M.C. HERSAM et M.J. BEDZYK. Structural analysis of PTCDA monolayers on epitaxial graphene with ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy and high-resolution X-ray reflectivity. *Surface Science*, **605**, 1685–1693, 2011 (voir p. 188).
DOI : [10.1016/j.susc.2010.11.008](https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.11.008)
- [359] Q-H. WANG et M.C. HERSAM. Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene. *Nature Chemistry*, **1**, 206–211, 2009 (voir p. 188).
DOI : [10.1038/NCHEM.212](https://doi.org/10.1038/NCHEM.212)
- [360] H. YANG, A.J. MAYNE, G. COMTET, G. DUJARDIN, Y. KUK, P. SONNET, L. STAUFFER, S. NAGARAJAN et A. GOURDON. STM imaging, spectroscopy and manipulation of a self-assembled PTCDI monolayer on epitaxial graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 1939(8), 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1039/c3cp42591f](https://doi.org/10.1039/c3cp42591f)
- [361] A. DESHPANDE, C-H. SHAM, J.M.P. ALABOSON, J.M. MULLIN, G.C. SCHATZ et M.C. HERSAM. Self-Assembly and Photopolymerization of Sub 2 nm One-Dimensional Organic Nanostructures on Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 16759–16764, 2012 (voir p. 188).
DOI : [10.1021/ja307061e](https://doi.org/10.1021/ja307061e)
- [362] H.J. KARMEI, T. CHIEN, V. DEMERS-CARPENTIER, J.J. GARRAMONE et M.C. HERSAM. Self-Assembled Two-Dimensional Heteromolecular Nanoporous Molecular Arrays on Epitaxial Graphene. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **5**, 270–274, 2014 (voir p. 188).
DOI : [10.1021/jz4025518](https://doi.org/10.1021/jz4025518)
- [363] A.T.S. WEE et W. CHEN. Molecular interactions on epitaxial graphene. *Physica Scripta*, **T146**, 014007(7), 2012 (voir p. 188).
DOI : [10.1088/0031-8949/2012/T146/014007](https://doi.org/10.1088/0031-8949/2012/T146/014007)
- [364] A.J. POLLARD, E.W. PERKINS, N.A. SMITH, A. SAYWELL, G. GORETZKI, A.G. PHILLIPS, S.P. ARGENT, H. SACHDEV, F. MÜLLER, S. HÜFNER, S. GSELL, M. FISCHER, M. SCHRECK, J. OSTERWALDER, T. GREBER, S. BERNER, N.R. CHAMPNESS et P.H. BETON. Supramolecular Assemblies Formed on an Epitaxial Graphene Superstructure. *Angewandte Chemical International Edition*, **49**, 1794–1799, 2010 (voir p. 188).
DOI : [10.1002/anie.200905503](https://doi.org/10.1002/anie.200905503)
- [365] M. ROOS, B. UHL, D. KÜNZEL, H.E. HOSTER, A. GROSS et R. JÜRGEN BEHM. Intermolecular vs molecule-substrate interactions :A combined STM and theoretical study of supramolecular phases on graphene/Ru(0001). *Beilstein Journal of Nanotechnologies*, **2**, 365–373, 2011 (voir p. 188).
DOI : [10.3762/bjnano.2.42](https://doi.org/10.3762/bjnano.2.42)
- [366] H. ZHOU, L. ZHANG, J. MAO, G. LI, Y. ZHANG, Y. WANG, S. DU, W.A. HOFER et H-J. GAO. Template-directed assembly of pentacene molecules on epitaxial graphene on Ru(0001). *Nano Research*, **6**, 131–137, 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1007/s12274-013-0288-8](https://doi.org/10.1007/s12274-013-0288-8)
- [367] M. GARNICA, D. STRADI, S. BARJA, F. CALLEJA, C. DIAZ, M. ALCAMI, N. MARTIN, A.L. VASQUEZ DE PARGA, F. MARTIN et R. MIRANDA. Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene. *Nature Physics*, **9**, 368–374, 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1038/NPHYS2610](https://doi.org/10.1038/NPHYS2610)
- [368] R. ADDOU et M. BATZILL. Defects and Domain Boundaries in Self-Assembled Terephthalic Acid (TPA) Monolayers on CVD-Grown Graphene on Pt(111). *Langmuir*, **29**, 6354–6360, 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1021/la400972k](https://doi.org/10.1021/la400972k)

- [369] P. JÄRVINEN, S.K. HÄMÄLÄINEN, M. IJÄS, A. HARJU et P. LILJEROTH. Self-Assembly and Orbital Imaging of Metal Phthalocyanines on a Graphene Model Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 13320–13325, 2014 (voir p. 188).
DOI : [10.1021/jp504813v](https://doi.org/10.1021/jp504813v)
- [370] Y. OGAWA, T. NIU, S.-L. WONG, M. TSUJI, A.T.S. WEE, W. CHEN et H. AGO. Self-Assembly of Polar Phthalocyanine Molecules on Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 21849–21855, 2013 (voir p. 188).
DOI : [10.1021/jp406681j](https://doi.org/10.1021/jp406681j)
- [371] M. JUNG, D. SHIN, S.-D. SOHN, S.-Y. KWON, N. PARK et H.-J. SHIN. Atomically resolved orientational ordering of C60 molecules on epitaxial graphene on Cu(111). *Nanoscale*, **6**, 11835–11840, 2014 (voir p. 188).
DOI : [10.1039/c4nr03249g](https://doi.org/10.1039/c4nr03249g)
- [372] B. LI, K. TAHARA, J. ADISOEJOSO, W. VANDERLINDEN, K.S. MALI, S. DE GENDT, Y. TOBE et S. DE FEYTER. Self-Assembled Air-Stable Supramolecular Porous Networks on Graphene. *ACS Nano*, **7**, 10764–10772, 2013 (voir pp. 189, 191).
DOI : [10.1021/nn4039047](https://doi.org/10.1021/nn4039047)
- [373] G. SCHULL, L. DOUILLARD, C. FIORINI-DEBUSSCHERT et F. CHARRA. Single-Molecule Dynamics in a Self-Assembled 2D Molecular Sieve. *Nano Letters*, **6**, 1360–1363, 2006 (voir p. 189).
DOI : [10.1021/nl060292n](https://doi.org/10.1021/nl060292n)
- [374] A. COLAS. *Conception, synthèse et caractérisation de tectons Janus photoisomérisables aptes à l'auto-assemblage sur HOPG : vers le développement de trappes optiques*. Physique et Chimie des Matériaux. Université de Pierre et Marie Curie, 2013. (voir pp. 194, 195)
- [375] P. DU, M. JAOUEN, A. BOCHEUX, C. BOURGOGNE, Z. HAN, V. BOUCHIAT, D. KRÉHER, F. MATHEVET, C. FIORINI-DEBUSSCHERT, F. CHARRA et A.-J. ATTIAS. Surface-Confined Self-Assembled Janus Tectons : A Versatile Platform towards the Noncovalent Functionalization of Graphene. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10060–6, 2014 (voir p. 194).
DOI : [10.1002/anie.201403572](https://doi.org/10.1002/anie.201403572)
- [376] H. AMSTRONG. *Variable-temperature photoluminescence emission instrumentation and measurements on low yield metals*. Durham University, 2010. (voir pp. 208, 209)
- [377] J. SHANG, L. MA, J. LI, W. AI, T. YU et G.G. GURZADYAN. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Scientific Reports*, **2**, 1–8, 2012 (voir p. 209).
DOI : [10.1038/srep00792](https://doi.org/10.1038/srep00792)
- [378] A.V. KLEKACHEV, I. ASSELBERGHS, C. HUYGHEBAERT, M. VANBEL, M. A. VAN DEER VEEN, A. L. STESMANS, M.M. HEYNS, S. DE GENDT et T. VERBIEST. SHG/2PF microscopy of single and multi-layer graphene. *Optical Processes in Organic Materials and Nanostructures - Proceedings of the SPIE*, **8474**, 847405(8), 2012 (voir p. 209).
DOI : [10.1117/12.929992](https://doi.org/10.1117/12.929992)
- [379] C.L. HAYNES et R.P. VAN DUYN. Nanosphere Lithography : A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics. *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 5599–5611, 2001 (voir p. 214).
- [380] J.A. MORAN MEZA. *Propriétés structurelles et électroniques du graphène sur SiC(0001) étudiées par microscopie combinée STM/AFM*. Physique. Université Paris Sud XI, 2013. (voir p. 215)
- [381] M.T. RAISANEN, A.G. SLATER, N.R. CHAMPNESS et M. BUCK. Effects of pore modification on the templating of guest molecules in a 2D honeycomb network. *Chemical Science*, **3**, 84–92, 2012 (voir p. 216).
DOI : [10.1039/C1SC00543J](https://doi.org/10.1039/C1SC00543J)
- [382] R. MADUENO, M.T. RAISANEN, C. SILIEN et M. BUCK. Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers. *Nature*, **454**, 618–621, 2008 (voir p. 216).
DOI : [10.1038/nature07096](https://doi.org/10.1038/nature07096)
- [383] J. TEYSSANDIER. *Elaboration de réseaux supramoléculaires nanoporeux sur Au(111) par voie de solution ; croissance dirigée et propriétés de nano-objets moléculaires et métalliques invités*. Chimie Physique. Université de Paris Diderot, 2013. (voir pp. 216, 251)

- [384] J. TEYSSANDIER, N. BATTIGLINI, M. SEYDOU, G. ANQUETIN, B. DIAWARA, X. SUN, F. MAUREL et P. LANG. Elaboration of Hydrogen-Bonded 2D Supramolecular Assemblies on Au<111> From Solutions : Toward Naphtalene Tetracarboxylic Diimide-Melamine Nanoporous Networks. *Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 8737–8745, 2013 (voir p. 216).
DOI : [10.1021/jp311356e](https://doi.org/10.1021/jp311356e)
- [385] A. SCHLIERF, P. SAMORI et V. PALERMO. Graphene organic composites for electronics : optical and electronic interactions in vacuum, liquids and thin solid films. *Journal of Materials Chemistry C*, **2**, 3129–3143, 2014 (voir p. 217).
DOI : [10.1039/c3tc32153c](https://doi.org/10.1039/c3tc32153c)
- [386] A. HARTSCHUH. Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 8178–8191, 2008 (voir p. 218).
DOI : [10.1002/anie.200801605](https://doi.org/10.1002/anie.200801605)
- [387] P. BRÉCHIGNAC. *Cours de master 1 « Atomes et Molécules », Université de Paris Sud*. 2009. (voir p. 248)
- [388] R. POTEAU *Spectroscopie vibrationnelle - Université de Paul Sabatier, Toulouse* URL : <http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr> (voir pp. 249, 250)
- [389] B. HUMBERT, J-Y. MEVELLEC, J. GRAUSEM, M. DOSSOT et C. CARTERET. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, 2012. (voir pp. 249, 253)
- [390] T. BUFFETEAU, B. DESBAT et J.M. TURLET. Polarization Modulation FT-IR Spectroscopy of Surfaces and Ultra-thin Films : Experimental Procedure and Quantitative Analysis. *Applied Spectroscopy*, **45**, 380–389, 1991 (voir pp. 250, 252).
- [391] URL : www.aquadil.ch/science/principe-ii---infra-rouges.html (voir p. 251)
- [392] URL : <http://www.cem.msu.edu> (voir p. 251)
- [393] D. BLAUDEZ, T. BUFFETEAU, J.C. CORNUT, B. DESBAT, N. ESCAFRE, M. PEZOLET et J-M. TURLET. Polarization-Modulated FT-IR Spectroscopy of a Spread Monolayer at the Air/Water Interface. *Applied Spectroscopy*, **47**, 869–874, 1993 (voir p. 252).
DOI : [0003-7028/93/470](https://doi.org/0003-7028/93/470)
- [394] B.J. BERNER, M.J. GREEN, E.I. SUEZ et R.M. CORN. Polarization Modulation Fourier Transform Infrared Reflectance Measurements of Thin Films and Monolayers at Metal Surfaces Utilizing Real-Time Sampling Electronics. *Analytical Chemistry*, **63**, 55–60, 1991 (voir p. 252).
DOI : [10.1021/ac00001a010](https://doi.org/10.1021/ac00001a010)
- [395] BIOPHY RESEARCH. *Spectroscopie Infrarouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation*. (voir p. 252)
- [396] N. BATTIGLINI, V. REPAIN, P. LANG, G. HOROWITZ et SYLVIE ROUSSET. Self-Assembly of an Octanethiol Monolayer on a Gold-Stepped Surface. *Langmuir*, **24**, 2042–2050, 2008 (voir p. 252).
DOI : [10.1021/la7031994](https://doi.org/10.1021/la7031994)
- [397] A. KUDELSKI. Characterization of thiolate-based mono- and bilayers by vibrational spectroscopy : A review. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 200–213, 2005 (voir p. 252).
DOI : [10.1016/j.vibspec.2005.03.005](https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.03.005)

V. Annexe

A. Technique de l'Infra-rouge

CONTENU

A.1 Généralités de la spectroscopie Infra-Rouge	246
A.1.1 Gamme de fréquences utilisées	246
A.1.2 Les modes de vibrations possibles	247
A.2 Spectroscopie IR polarisée : PM-IRRAS	250
A.2.1 Principes du FT-IRRAS et du PM-IRRAS	250
A.2.2 Montage PM-IRRAS et analyse des données	252
A.3 Réflexion Totale Atténuée	253

A.1. Généralités de la spectroscopie Infra-Rouge

A.1.1 Gamme de fréquences utilisées

Les molécules possèdent des fréquences caractéristiques de vibration et de rotation des liaisons inter-atomiques, qui prennent des valeurs discrètes. Le passage d'un niveau de plus basse énergie vers un niveau d'énergie plus élevée se fait par absorption résonante de photons appartenant au domaine de l'infrarouge. Lorsque nous travaillons dans le domaine spectroscopique, les énergies mises en jeu sont généralement exprimées en nombre d'onde σ s'exprimant en cm^{-1} , tel que $\sigma (cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$, avec λ en cm.

La partie Infra-Rouge du spectre électromagnétique est généralement subdivisée ainsi (rapel des domaines figure 1.1) :

1. le proche IR : $\sigma \in [4000; 12500] cm^{-1}$ ou $\lambda \in [0,8; 2,5] \mu m$. Dans cette région, il est possible d'exciter les transitions électroniques des molécules sondées.
2. le moyen IR : $\sigma \in [400; 4000] cm^{-1}$ ou $\lambda \in [2,5; 25] \mu m$. Cette gamme de fréquence permet de sonder les vibrations fondamentales ainsi que la structure rotationnelle associée (transition ro-vibrationnelle). Ces transitions s'effectuent au sein d'un même état électronique.
3. le lointain IR : $\sigma \in [30; 400] cm^{-1}$ ou $\lambda \in [25; 300] \mu m$. Cette zone est mitoyenne avec la région micro-ondes, et est utilisée pour une spectroscopie purement rotationnelle.

Dans notre cas, nous avons utilisé une gamme de fréquence s'étendant d'environ 1000 à 4000 cm^{-1} . Nous nous plaçons donc dans le domaine de l'infrarouge moyen qui nous permet d'obtenir des informations sur les transitions vibrationnelles. Pour pouvoir caractériser l'ordre des SAMs formées ou des changements de conformation photo-induits, nous avons utilisé certaines

vibrations caractéristiques des chaînes aliphatiques et des groupements phényles du groupement azobenzène.

La résolution de ces mesures dépend de la précision du détecteur, du pas d'échantillonnage, de la source lumineuse d'excitation, et du type de molécules (section efficace d'absorption). La taille du faisceau d'excitation permet de connaître la zone sondée sur l'échantillon, et on comprend qu'elle ne peut pas être inférieure à la diffraction de la lumière.

Lorsqu'un niveau vibrationnel est excité, la molécule absorbe une certaine partie de l'énergie lumineuse incidente, et sa présence est mise en évidence par un pic d'absorption dans le spectre Infra-Rouge obtenu. En théorie, étant donné que les niveaux d'énergie associés aux fréquences propres de vibration sont discrets, les spectres devraient présenter des raies. En réalité, chaque niveau vibrationnel est dégénéré en une multitude de mouvements rotationnels que nous ne pouvons pas discriminer avec cette gamme d'énergie. Si l'on considère un niveau vibrationnel associé à l'énergie $h\nu_{vib}$, la molécule absorbe des photons de cette énergie mais aussi d'autres d'énergie voisine $h\nu_{vib} \pm h\delta\nu_{vib}$ correspondant aux niveaux d'énergie rotationnels voisins. L'absorption résultante produit donc un élargissement de ces raies, et nous observons seulement l'enveloppe de ces transitions sous la forme des bandes de transition centrées autour de la fréquence vibrationnelle de transition. C'est pourquoi on parle le plus souvent de spectroscopie ro-vibrationnelle. L'intensité des bandes d'absorption est régie par la loi de Beer-Lambert établissant la relation entre les sections efficaces d'absorption et le nombre de molécules absorbant le rayonnement.

A.1.2 Les modes de vibrations possibles

Molécule diatomique

Il n'existe qu'un seul type de mouvement possible : l'élongation de la liaison inter-atomique qui peut être vue en première approximation comme un ressort résonant oscillant autour de sa position d'équilibre.

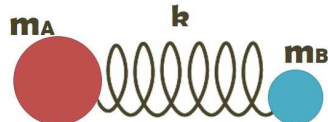


Figure A.1 – La liaison entre les atomes A et B, de masses respectives m_A et m_B , constituant une molécule diatomique peut être considérée en première approximation comme un ressort de raideur k .

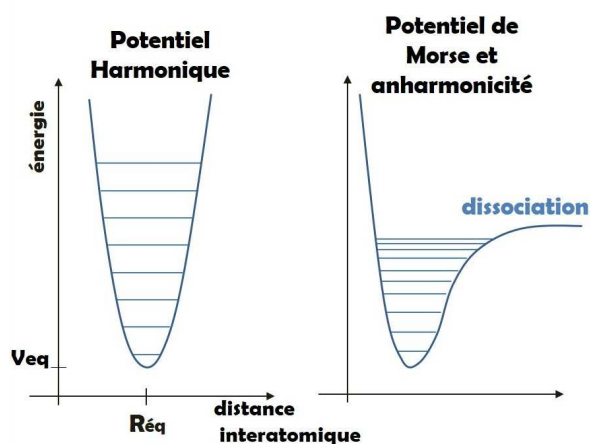


Figure A.2 – Représentation de la différence entre le potentiel harmonique et le potentiel de Morse.

Cette position d'équilibre est celle qui correspond à la valeur minimale d'énergie potentielle pour les électrons de covalence. La hauteur de ce puits de potentiel doit être supérieure à kT , pour que les atomes ne se dissocient pas.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, les mouvements nucléaires de vibration-rotation sont négligeables par rapport à ceux des électrons car beaucoup plus lents : de l'ordre de la picoseconde par rapport au régime femtoseconde. L'énergie potentielle s'exprime dans le repère

des coordonnées nucléaires et les états électroniques peuvent être traités séparément :

$$E_{tot} = \text{somme de termes indépendants} \quad (\text{A.1})$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} E_{elec} & : \text{énergie des électrons} \\ E_{vib} & : \text{énergie issue des interactions entre noyaux} \\ E_{rot} & : \text{énergie de rotation de la molécule rigide} \end{cases}$$

Au fond du puits de potentiel, si l'on considère un écart par rapport à la position d'équilibre, les atomes tendent à revenir à cette position en acquérant une énergie cinétique. La molécule se met à osciller. Le potentiel ainsi ressenti peut être approximé par un potentiel harmonique dont on peut écrire le développement limité suivant :

$$V = V_{eq} + \left(\frac{dV}{dl} \right)_{l=0} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dl^2} \right)_{l=0} + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dl^3} \right)_{l=0} + \dots \quad (\text{A.3})$$

Avec l représentant l'allongement de la liaison entre les atomes et $l = 0$ désigne la position d'équilibre pour $V = V_{eq}$. On peut redéfinir l'origine en prenant $V_{eq} = 0$. Le deuxième terme est nul (dérivée première autour d'un minimum). On peut poser $d^2V/dl^2 = k$ en $l = 0$, avec k analogue de la constante de raideur de force de la liaison chimique. Si l'on s'arrête à ce troisième terme, la courbe d'énergie potentielle est une parabole centrée autour de $l = 0$. Ceci correspond à l'approximation harmonique.

La distance inter-atomique varie donc périodiquement selon la fréquence propre de cet oscillateur (la liaison) et de son nombre d'onde d'oscillation. Celles-ci sont donc dépendantes des masses des atomes en présence via la notion de masse réduite μ et à la force de la liaison k , via les forces de rappel exercées par les autres électrons non partagés. On comprend ainsi que la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière, et que cette méthode permet une identification de groupements caractéristiques.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \quad \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{A.4})$$

$$(\text{A.5})$$

En dehors de la position d'équilibre pour des vibrations de grande amplitude, il est nécessaire de rajouter des termes dits d'anharmonicité (potentiel de Morse) qui représentent plus fidèlement le potentiel ressenti par les électrons de covalence³⁸⁷. Les niveaux d'énergie ne sont plus équidistants ainsi que le prévoit l'hypothèse harmonique. En réalité, plus le niveau d'énergie augmente plus les niveaux se rapprochent jusqu'à former un continuum et provoquer la rupture de la liaison.

Molécule polyatomique

Une molécule polyatomique peut être assimilée à un système de plusieurs masses reliées par des ressorts qui se comportent chacun de la même manière que l'oscillateur harmonique de la partie diatomique. Une molécule possède 3 degrés de translation et 3 degrés de rotation (2 lorsque la molécule est linéaire) dans l'espace. Si N est le nombre d'atomes de la molécule, il reste donc $3N - 6$ mouvements vibrationnels possibles (ou $3N - 5$ dans le cas d'une molécule linéaire). Pour une molécule adsorbée en surface certains mouvements de vibration deviennent impossibles, ce qui réduit le nombre de transitions détectables sur le spectre IR obtenu.

387. P. BRÉCHIGNAC. *Cours de master 1 « Atomes et Molécules »*, Université de Paris Sud. 2009.

Dans le cas de molécules polyatomiques, trois atomes au moins peuvent intervenir dans l'élongation des liaisons ce qui explique la présence d'élongations symétriques et antisymétriques. Il existe également des déformations qui peuvent induire des modifications des angles de valence. Ainsi, les atomes du groupement $X_2 - CH_2$ peuvent vibrer de six manières différentes, avec X molécule quelconque :

- élongation (stretching) symétrique
- élongation antisymétrique
- cisaillement (scissoring)
- bascule (rocking)
- agitation hors du plan (wagging)
- torsion (twisting)

élongation symétrique	élongation antisymétrique	torsion	hochement	cisaillement	rotation plane
symmetric stretching	asymmetric stretching	twisting	wagging	scissoring	rocking

Figure A.3 – Représentation des différents modes de vibrations possibles pour le groupe $X_2 - CH_2$ ³⁸⁸. La molécule complète compte 5 atomes donc $3 \times 5 = 15 - 6 = 9$ modes différents, la partie X_2C compte 3 atomes donc 3 modes de vibration propres. Finalement le groupe CH_2 observe 6 modes de vibration.

Pour des molécules complexes, s'il devient plus difficile d'analyser tous les modes possibles, certains groupements chimiques présentent des modes de vibration caractéristiques, observables dans un domaine. Par exemple l'élongation de la liaison $C=C$ se trouve dans le domaine $[1640 - 1667] \text{ cm}^{-1}$ (figure A.4). Les atomes environnants et la présence de liaisons hydrogènes par exemple induisent des décalages de ce mode de vibration. Par exemple : des molécules possédant un groupe $R-C-H$ sont toutes caractérisées par une bande d'absorption autour de 2960 cm^{-1} quelque soit le groupement R et les vibrations symétriques et anti-symétriques du groupement $R - CH_2$ vont se trouver respectivement aux alentours de 2850 et 2925 cm^{-1} ³⁸⁹.

Les règles de sélection

Le faisceau IR étant un champ électrique oscillant, il va pouvoir interagir avec des états vibrationnels de la molécule si celle-ci présente un moment dipolaire vibrationnel (mouvement des noyaux autour de leur position d'équilibre) non nul. Nous nous trouvons dans le cas d'un oscillateur harmonique forcé sous une contrainte de type $F_0 \cos(\omega t)$. Il y aura résonance avec la vibration moléculaire et donc un transfert d'énergie entre le champ et l'oscillateur sous contrainte si la pulsation du champ incident correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux. Une autre manière de décrire l'absorption est de dire que la probabilité de transition entre les niveaux (règle d'or de Fermi) est liée à la symétrie des états initiaux et finaux : le produit scalaire entre le dipôle et le champ doit être non nul. Les règles de parités des fonctions d'onde décrivant les orbitales moléculaires, ou règle de Hund, imposent, dans les approximations de Born-Oppenheimer

388. R. POTEAU, Spectroscopie vibrationnelle, URL : <http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/>.

389. B. HUMBERT et al. *Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*. Techniques de l'Ingénieur, 2012.

groupe	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	groupe	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	>C=O	1700
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100
$\text{>C}-\text{H}$	2960	$-\text{O}-\text{H}$	3600
$\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800		
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\text{>C}=\text{C}<$	1650	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$\text{>C}-\text{C}<$	900	$-\text{C}-\text{H}$	1000

Figure A.4 — Tableau présentant les valeurs moyennes de quelques modes de vibrations. Le cadre rouge souligne l'exemple coté dans le texte (élongation C=C \in [1640 – 1667] cm¹³⁸⁸).

et harmonique, la règle de sélection suivante, : $\nu' = \nu \pm 1$ (où +1 correspond à l'absorption et -1 à l'émission). Le nombre quantique ν étant celui utilisé pour décrire les modes vibrationnels.

Ainsi, les liaisons pourvues d'un fort moment dipolaire génèrent des absorptions infrarouge importantes (différents des liaisons covalentes qui étant « juste plus polarisables » seront plus visibles en Raman). Dans notre cas, nous sondons les niveaux d'énergie vibrationnels de molécules adsorbées sur des surfaces.

A.2. Spectroscopie IR polarisée : PM-IRRAS

La technique PM-IRRAS (Polarization Modulation Infra-Red Razing Absorption Spectroscopy) a été développée dans les années 90³⁹⁰ dans un laboratoire de Bordeaux spécifiquement pour l'étude de couches minces type Langmuir-Blodgett sur surfaces mais également à l'interface eau/molécules. A cette époque, la spectroscopie d'absorption infra-rouge permettant de déterminer l'orientation de molécules en surface est le FT-IRRAS (Fourier-Transform IRRAS). Bien que performante, cette méthode ne permet pas d'atteindre une sensibilité suffisante dans le cas de couches d'épaisseur inférieure à la dizaine de nanomètres essentiellement à cause de l'influence de l'atmosphère environnante (molécules d'eau). De plus, les acquisitions peuvent être très longues (plusieurs heures), ce qui nécessite de reprendre plusieurs fois la référence.

Pour notre part, nous avons utilisé cet instrument grâce à une collaboration réalisée avec l'équipe de P. Lang, du laboratoire ITODYS de l'université de Paris 7.

A.2.1 Principes du FT-IRRAS et du PM-IRRAS

Le PM-IRRAS étant une amélioration du principe du FT-IRRAS il est nécessaire de partir de la présentation de cette dernière technique. Il s'agit d'un montage interférométrique comportant une voie pour l'échantillon, une autre pour la sonde, dans lequel un faisceau polarisé linéairement p est envoyé en incidente quasi-rasante sur un échantillon portant la monocouche moléculaire à étudier (voir figure A.5).

Le signal obtenu reconstitue une absorbance dépendant de l'épaisseur de la couche sous l'expression :

390. T. BUFFETEAU et al. *Applied Spectroscopy*, **45**, 380–389, 1991.

$$A(d) = 1 - \frac{R_p(d)}{R_p(0)} \quad (\text{A.6})$$

Avec : $\begin{cases} R_p(0) & : \text{réflectivité de l'échantillon témoin} \\ R_p(d) & : \text{réflectivité de l'échantillon portant une couche de molécules d'épaisseur } d. \end{cases}$

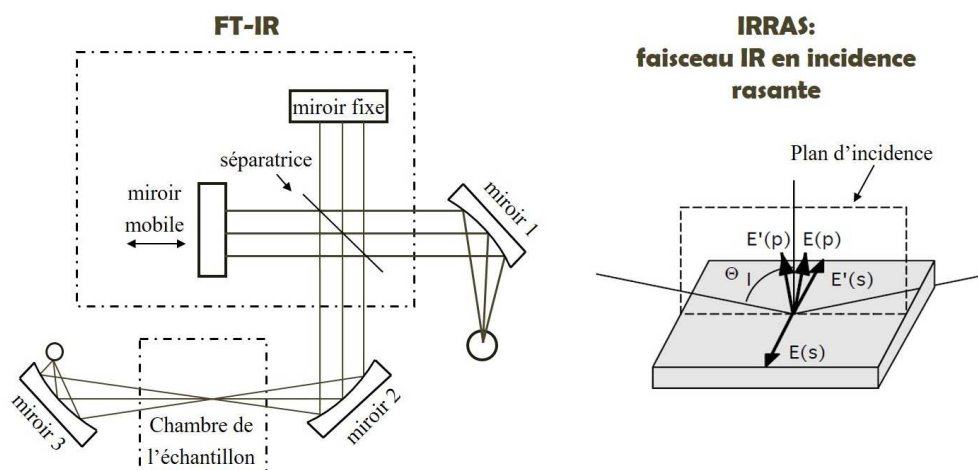


Figure A.5 — Représentation générique du montage interférométrique de Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FT-IR)³⁹¹. Le FT-IRRAS envoie le faisceau IR en incidence rasante sur l'échantillon : seule la composante p du faisceau incident peut être absorbée par l'échantillon³⁹².

A l'interface sondée par le faisceau IR, les équations de Maxwell et les coefficients de réflectivité de Fresnel impliquent la réflexion totale pour un champ polarisé s et l'absorption de la polarisation p . De plus, un dipôle orienté parallèlement à la surface n'absorbera pas le champ incident par annulation avec son dipôle image. Alors que dans le cas d'un moment dipolaire orienté selon la normale à la surface celui-ci sera exalté par les charges images d'un facteur 2 au mieux.

En réalité, les échantillons sondés ne présentent pas des dipôles rigoureusement parallèles ou perpendiculaires mais possèdent des contributions sur les deux axes de polarisations. Ainsi en comparant les rapports relatifs de certaines bandes d'absorption présentes sur les spectres FT-IRRAS avec ceux obtenus soit par le calcul soit par une autre technique non polarisée telle l'ATR sur un échantillon isotrope, il est possible de remonter à l'orientation relative des moments dipolaires moléculaires en surface, et donc à l'organisation des molécules elles-mêmes³⁸³.

L'idée du PM-IRRAS est de s'affranchir de la contribution isotrope de l'atmosphère environnant en introduisant la polarisation s du faisceau IR de sonde. En effet, les molécules perpendiculaires en surface ne seront sensibles qu'à la polarisation p , alors que celles de l'atmosphère, de répartition isotrope, ne sont pas sensibles à la polarisation. Ceci augmente grandement la sensibilité du FT-IRRAS et réduit considérablement les temps d'acquisitions (une trentaine de minutes dans notre cas). De plus, en une seule mesure, il est possible de mesurer les spectres de référence et l'échantillon en faisant tourner rapidement les deux polarisations puis en faisant une détection synchrone à la fréquence de rotation de la polarisation :

391. URL : <http://www.aquadil.ch/science/principe-ii—infra-rouges.html>.

392. URL : <http://www.cem.msu.edu>.

383. J. TEYSSANDIER. *Elaboration de réseaux supramoléculaires nanoporeux sur Au(111) par voie de solution; croissance dirigée et propriétés de nano-objets moléculaires et métalliques invités*. Chimie Physique. Université de Paris Diderot, 2013.

- lorsque le champ est polarisé s , la réflexion est totale sans absorption par le film mince ; il s'agit de la réponse spectrale de la référence
- lorsque le champ devient polarisé p , le spectre IR est uniquement lié à l'absorption de la monocouche moléculaire

A.2.2 Montage PM-IRRAS et analyse des données

Lors des acquisitions en PM-IRRAS, nous obtenons deux types de signaux : $(R_p + R_s)$ et $(R_p - R_s)$ qui sont optimisés pour obtenir le maximum de signal tels que R_p et R_s sont les réflectivités liées respectivement aux polarisations p et s . Le spectre PM-IRRAS représente donc la différence d'absorption entre les polarisations p et s par l'échantillon.

La modulation en polarisation implique la présence d'une ligne de base sous la forme d'une fonction de Bessel d'ordre 2 (consulter les articles suivants pour des détails plus approfondis sur l'obtention de $\frac{\Delta R}{R}$ ^{390,393,394}). Après traitement, le spectre obtenu est un signal de réflectivité différentielle de forme :

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (\text{A.7})$$

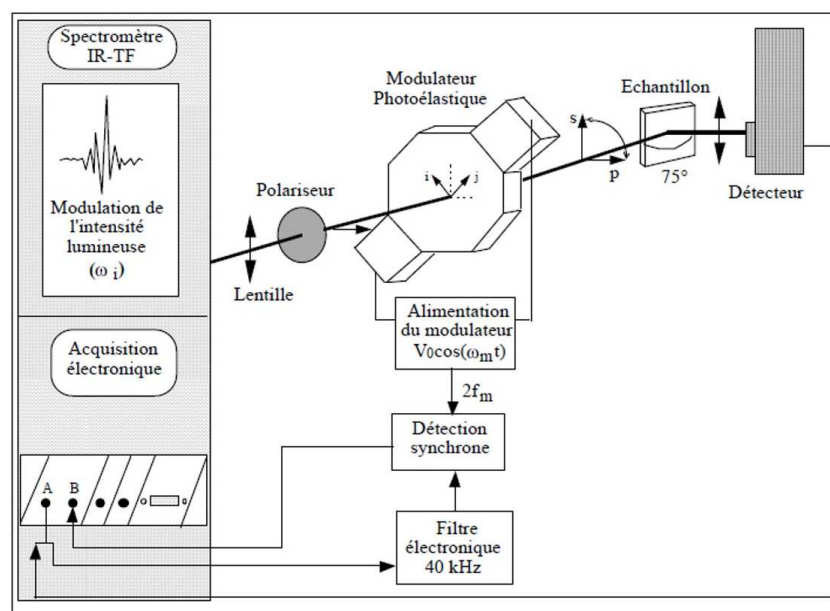


Figure A.6 – Représentation simplifiée du montage de PM-IRRAS³⁹⁵.

Dans le cas de monocouches d'alcanethiols, les vibrations les plus remarquables se situent essentiellement au niveau des elongations symétrique et antisymétrique des liaisons CH_2-CH_3 . Leur position en énergie ainsi que la largeur des pics obtenus permet de dire si les interactions entre chaînes aliphatiques sont plus ou moins importantes et donc de remonter à la notion de SAM ordonnée³⁹⁶. Le ratio des vibrations $\mu(C-H)$ et $\mu(C-C)$ peut être également utilisé pour des alcanethiols de petite taille³⁹⁷.

393. D. BLAUDEZ et al. *Appl. Spectroscopy*, **47**, 869–874, 1993.

394. B.J. BERNER et al. *Anal. Chem.*, **63**, 55–60, 1991.

395. BIOPHY RESEARCH, Spectroscopie Infrarouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation.

396. N. BATTIGLINI et al. *Langmuir*, **24**, 2042–2050, 2008.

397. A. KUDELSKI. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 200–213, 2005.

A.3. Réflexion Totale Atténuée

Ainsi que l'indique le nom de cette technique, le faisceau incident IR est envoyé en situation de réflexion totale en utilisant un cristal à fort indice de réfraction (ici du germanium $n = 4$). Dans ces conditions, un champ pénètre dans l'échantillon bien qu'il soit de nature évanescent. L'amplitude de ce champ décroît donc exponentiellement selon la normale à la surface³⁸⁹. S'il existe des modes de vibration actifs en infrarouge à cette fréquence, ils seront alors excités par le champ évanescent près de l'interface, et absorberont une partie de l'énergie du faisceau sonde. L'intensité de l'onde réfléchie par l'échantillon est alors atténuée. Le spectre ATR est obtenu en normalisant le signal obtenu avec le prisme en contact avec l'échantillon par celui obtenu avec le prisme seul.

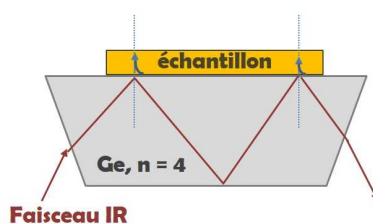


Figure A.7 — Représentation schématique non à l'échelle de la disposition du montage en situation de spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée.

Bien que certains modes de vibrations soient tabulés, il est toujours nécessaire de faire un spectre de référence de l'espèce moléculaire utilisée, l'environnement pouvant légèrement modifier la position des bandes de vibration ainsi que leur importance relative. La méthode la plus courante pour étalonner et identifier la position des vibrations mises en jeu est la réalisation d'une pastille mélangeant de la poudre de bromure de potassium KBr, transparent dans le milieu infrarouge, avec de la poudre du système d'intérêt.

Nous avons également analysé par cette méthode les agrégats formés suite à l'évaporation de la goutte de solvant. Cette méthode a par ailleurs permis d'observer les signatures des agrégats formés suite au dépôt d'une goutte de molécules en forme *trans* et *cis* (voir figure A.8). Cette série de mesures nous a également permis de remarquer l'influence des néons sur le retour *cis*→*trans*.

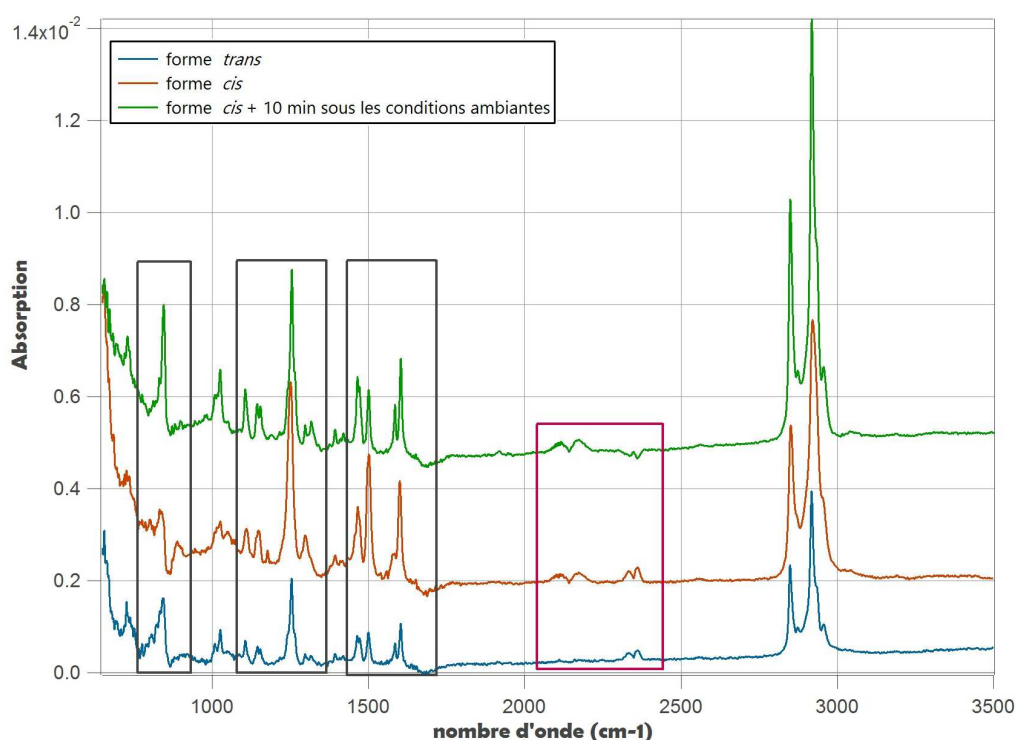


Figure A.8 — Spectres IR obtenus suite au dépôt d'une goutte de molécules azo qui s'est évaporée : formes *trans* (non éclairée), *cis* (après éclairage UV de la solution) et 10 minutes après l'évaporation de la goutte *cis*. Sur cette dernière, on peut se rendre compte que la forme *cis* évolue déjà vers la forme *trans* (rapport relatifs des pics). Ces mesures nous ont permis de nous rendre compte de l'influence des néons sur la réaction de photo-isomérisation *cis*→*trans* puisque dans le noir, le retour thermique est beaucoup plus long (ordre de la journée). Les régions des 1500 cm⁻¹ et 2800 cm⁻¹ pointent quelques différences entre les formes *trans* et *cis*. La bande présente à 2200 cm⁻¹ est créée suite à l'illumination UV, mais ne semble plus disparaître.